

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 10 月 9 日 (09.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/082945 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08G 18/62, 63/12,  
C08F 8/00, 290/04, 299/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/04281

(22) 国際出願日: 2003 年 4 月 3 日 (03.04.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
 特願2002-100744 2002 年 4 月 3 日 (03.04.2002) JP  
 特願2002-238713 2002 年 8 月 20 日 (20.08.2002) JP  
 特願2002-312091  
 2002 年 10 月 28 日 (28.10.2002) JP  
 特願2003-32091 2003 年 2 月 10 日 (10.02.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 協和  
 油化株式会社 (KYOWA YUKA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒  
 100-0004 東京都千代田区大手町一丁目 6 番 1 号  
 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 児玉 彩 (KO-  
 DAMA, Sai) [JP/JP]; 〒510-8502 三重県四日市市大  
 協町二丁目 3 番地 協和油化株式会社 四日市研  
 究所内 Mie (JP). 村田 繁 (MURATA, Shigeru) [JP/JP]; 〒  
 510-8502 三重県四日市市大協町二丁目 3 番地 協和

油化株式会社 四日市研究所内 Mie (JP). 稲山 俊宏 (IN-  
 AYAMA, Toshihiro) [JP/JP]; 〒510-8502 三重県四日市  
 市大協町二丁目 3 番地 協和油化株式会社 四日市研  
 究所内 Mie (JP). 新見 竜生 (NIIMI, Tatsuo) [JP/JP]; 〒  
 510-8502 三重県四日市市大協町二丁目 3 番地 協和  
 油化株式会社 四日市研究所内 Mie (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
 BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
 DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
 ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
 LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,  
 NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
 TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,  
 ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
 SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
 AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
 GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
 OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
 ML, MR, NE, SN, TD, TG).

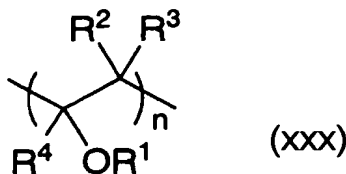
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
 各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYALKENYL ETHER RESIN

(54) 発明の名称: ポリアルケニルエーテル系樹脂



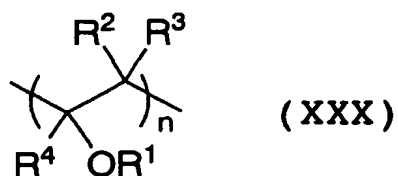
(57) Abstract: A polyalkenyl ether polyurethane which contains in the molecule a structural unit represented by the general formula (XXX): (XXX) wherein n is an integer of 2 to 1,000; R<sup>1</sup> represents (un)substituted lower alkyl, (un)substituted cycloalkyl, (un)substituted aryl, or (un)substituted aralkyl; and R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, and R<sup>4</sup> are the same or different and each represents hydrogen, (un)substituted lower alkyl, (un)substituted cycloalkyl, (un)substituted aryl, or (un)substituted aralkyl; provided that the two or more R<sup>1</sup>'s, R<sup>2</sup>'s, R<sup>3</sup>'s, and R<sup>4</sup>'s each may be the same or different. The polyurethane is excellent in flexibility, etc.

[続葉有]



(57) 要約:

分子内に一般式 (XXX)



(式中、 $n$ は、2～1000の整数を表し、 $R^1$ は、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表し、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は、同一または異なつて、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す。ただし、2以上存在する $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は、それぞれ同一または異なつていてもよい)で表される構造単位を含む、柔軟性等に優れたポリアルケニルエーテル系のポリウレタン等を提供する。

## 明 細 書

## ポリアルケニルエーテル系樹脂

技 術 分 野

本発明は、塗料、コーティング剤、インク、粘接着剤、フィルム、繊維、フォトレジスト、ソルダーレジスト、半導体封止材料、積層板、造形材料、シーリング剤、成型材等またはこれらの原料等の用途に有用なポリウレタン、ポリエステル等に関する。

背 景 技 術

ポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂およびそれらの光・電子線硬化型樹脂は、塗料、コーティング剤、インク、粘接着剤、フォトレジスト、シーリング剤、バインダー、成型材等の用途に幅広く使用されている。

従来知られているポリエーテル骨格、ポリジエン骨格等を有する上記の樹脂は、柔軟性、低極性樹脂との相溶性、組成の均一性、機械的強度、溶解性、粘着性、接着性、付着性、電気絶縁性、耐候性、耐水性、透明性、電子回路用基板の必要特性である耐プレッシャークッカーテストでの結果等の点で、満足されるものではない。

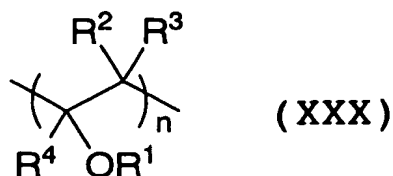
Macromolecular Chemistry and Physics, 198, 3051-3064 (1997)には、ポリ 2-クロロエチルビニルエーテル骨格を有するポリウレタンが開示されている。ポリ 2-クロロエチルビニルエーテル骨格を有する樹脂は、加熱条件下では脱塩素化反応を起こす等安定性に問題がある。また、その原料となる 2-クロロエチルビニルエーテルは、廃棄物処理法および生活環境保全条例において規制物質になっている等により、環境に悪い影響を与えられられる。

発 明 の 開 示

本発明の目的は、柔軟性、低極性樹脂との相溶性、組成の均一性、機械的強度、溶解性、粘着性、接着性、付着性、電気絶縁性、耐候性、耐水性、透明性、耐熱老化性、耐プレッシャークッカーテストでの結果等に優れたポリウレタンおよびポリエステル等を提供することにある。

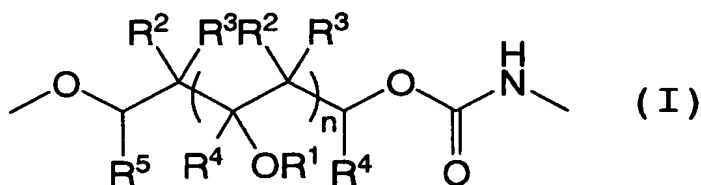
本発明は、次の (1) ~ (24) を提供する。

- (1) 分子内に一般式 (XXX)



(式中、 $n$ は、2～1000の整数を表し、 $R^1$ は、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表し、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す。ただし、2以上存在する $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は、それぞれ同一または異なっているいてもよい)で表される構造単位を含むポリウレタン。以下、該ポリウレタンをポリウレタン (I) と表現することもある。

(2) 分子内に一般式 (I)

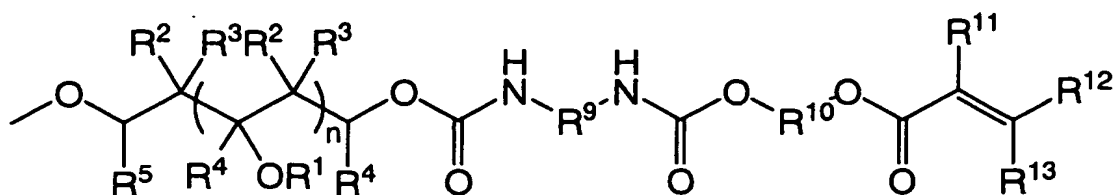


(式中、 $n$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は、それぞれ前記と同義であり、 $R^5$ は、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す)で表される構造単位を含むポリウレタン。

(3) 重量平均分子量が、30000～1000000である (1) または (2) 記載のポリウレタン。

(4) 分子内に (1) に記載の一般式 (XXX) で表される構造単位を含むウレタンアクリレート。以下、該ウレタンアクリレートをウレタンアクリレート (II) と表現することもある。

(5) 分子内に一般式 (II)



(II)

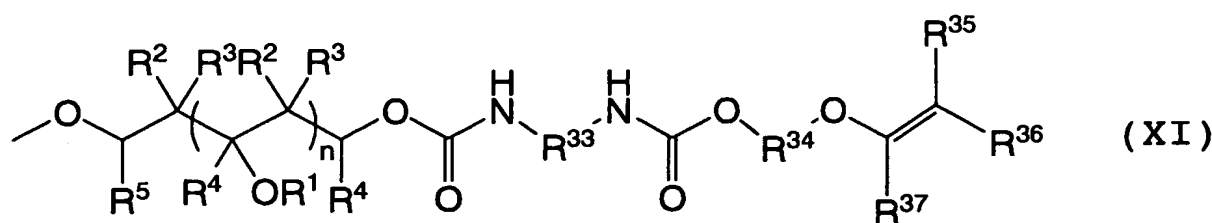
(式中、 $n$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ は、それぞれ前記と同義であり、 $R^9$ は、ポリイソシアネート化合物由来の残基を表し、 $R^{10}$ は、置換もしくは非置換の低級アルキレン、置換もしくは非置換のシクロアルキレンまたは置換もしくは非置換のアリーレンを表し、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ および $R^{13}$ は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す)で表される構造単位を含むウレタンアクリレート。

(6) 数平均分子量が、200～10000である(4)または(5)記載のウレタンアクリレート。

(7) (4)～(6)のいずれかに記載のウレタンアクリレートと光または熱ラジカル重合開始剤とを含有する組成物。

(8) 分子内に(1)に記載の一般式(XXX)で表される構造単位を含むウレタンアルケニルエーテル。以下、該ウレタンアルケニルエーテルをウレタンアルケニルエーテル(XI)と表現することもある。

(9) 分子内に一般式(XI)



(式中、 $n$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ は、それぞれ前記と同義であり、 $R^{33}$ は、ポリイソシアネート化合物由来の残基を表し、 $R^{34}$ は、置換もしくは非置換の低級アルキレン、置換もしくは非置換のシクロアルキレン、または置換もしくは非置換のアリーレンを表し、 $R^{35}$ 、 $R^{36}$ および $R^{37}$ は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換も

しくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す)で表される構造単位を含むウレタンアルケニルエーテル。

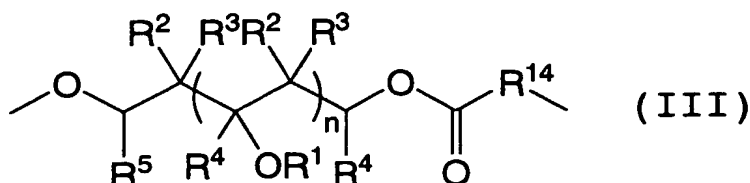
(10) 数平均分子量が、200～10000である(8)または(9)記載のウレタンアルケニルエーテル。

(11) (8)～(10)のいずれかに記載のウレタンアルケニルエーテルと加熱または光照射により酸を発生する重合開始剤とを含有する組成物。

(12) (8)～(10)のいずれかに記載のウレタンアルケニルエーテルとマレイミド基を有する化合物を含有する組成物。

(13) 分子内に(1)に記載の一般式(XXX)で表される構造単位を含む2、3または4個の末端にヒドロキシル基を有するポリオールから誘導されるポリエステル。以下、該ポリエステルをポリエステル(III)と表現することもある。

(14) 分子内に一般式(III)

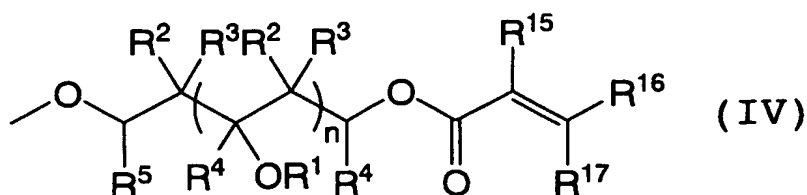


(式中、n、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>はそれぞれ前記と同義であり、R<sup>14</sup>は、置換もしくは非置換の低級アルキレン、置換もしくは非置換のシクロアルキレンまたは置換もしくは非置換のアリーレンを表す)で表される構造単位を含むポリエステル。

(15) 重量平均分子量が、30000～1000000である(13)または(14)記載のポリエステル。

(16) 分子内に(1)に記載の一般式(XXX)で表される構造単位を含む2、3または4個の末端にヒドロキシル基を有するポリオールから誘導されるエステルアクリレート。以下、該エステルアクリレートをエステルアクリレート(IV)と表現することもある。

(17) 分子内に一般式(IV)



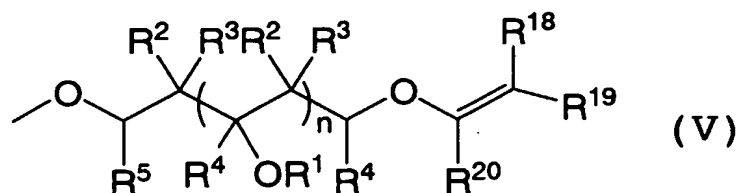
(式中、 $n$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ はそれぞれ前記と同義であり、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ および $R^{17}$ は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す)で表される構造単位を含むエステルアクリレート。

(18) 数平均分子量が、200～10000である(16)または(17)記載のエステルアクリレート。

(19) (16)～(18)のいずれかに記載のエステルアクリレートと光または熱ラジカル重合開始剤とを含有する組成物。

(20) 分子内に(1)に記載の一般式(XXX)で表される構造単位を含むアルケニルエーテル。以下、該アルケニルエーテルをアルケニルエーテル(V)と表現することもある。

(21) 分子内に一般式(V)



(式中、 $n$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ はそれぞれ前記と同義であり、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ および $R^{20}$ は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す)で表される構造単位を含むアルケニルエーテル。

(22) 数平均分子量が、200～10000である(20)または(21)記載のアルケニルエーテル。

(23) (20)～(22)のいずれかに記載のアルケニルエーテルと加熱または光照射により酸を発生する重合開始剤とを含有する組成物。

(24) (20)～(22)のいずれかに記載のアルケニルエーテルとマレイミド基を有する化合物を含有する組成物。

以下に本発明を詳細に説明する。

一般式中の各基の定義において、低級アルキルとしては、例えば、炭素数 1 ～ 8 の直鎖または分岐状のものがあげられ、その具体例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、イソブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル等があげられる。低級アルキレンとしては、前記の低級アルキルより水素原子を 1 つ除いたもの等があげられる。

シクロアルキルとしては、例えば、炭素数 3 ～ 10 のものがあげられ、その具体例としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル等があげられる。シクロアルキレンとしては、前記のシクロアルキルより水素原子を 1 つ除いたもの等があげられる。

アリールおよびアラルキルのアリール部分としては、例えば、炭素数 6 ～ 14 のアリールがあげられ、その具体例としては、フェニル、ナフチル、アントリル等があげられ、アラルキルのアルキレン部分としては、例えば、前記の低級アルキルから水素原子を 1 つまたは 2 つ除いた基等があげられる。アラルキルの具体例としては、ベンジル、フェネチル、フェニルプロピル、ナフチルメチル、ナフチルエチル、ジフェニルメチル等があげられる。アリーレンとしては、前記のアリールより水素原子を 1 つ除いたもの等があげられる。

ポリイソシアネート化合物由来の残基におけるポリイソシアネート化合物としては、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、2, 4-ナフタレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネートジシクロヘキサン、4, 4'-ジイソシアネートジシクロヘキシルメタン等の脂環式ポリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、リジンエステルジイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート等があげられる。



ポリイソシアネート化合物由来の残基としては、置換もしくは非置換の低級アルキレン、置換もしくは非置換のシクロアルキレン、または置換もしくは非置換のアリーレンが好ましい。低級アルキレン、シクロアルキレン、およびアリーレンとしては、それぞれ前記と同様のものがあげられる。置換低級アルキレン、置換シクロアルキレンおよび置換アリーレンにおける置換基としては、後述の置換低級アルキルにおける置換基の定義で例示するものと同様のものがあげられる。

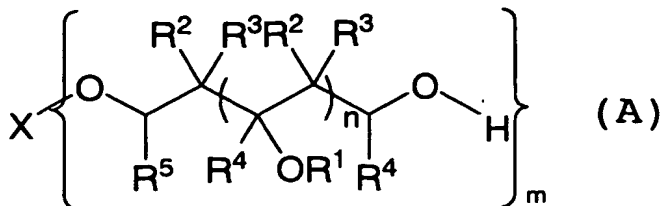
置換低級アルキル、置換シクロアルキル、置換アリール、置換アラルキル、置換低級アルキレン、置換シクロアルキレンおよび置換アリーレンにおける置換基としては、例えば、ヒドロキシ、低級アルキル、低級アルコキシ、低級アルコキシカルボニル、低級アルカノイル、シンナモイルオキシ、アロイルオキシ、ハロゲン原子等があげられる。その置換数は、特に限定されないが、1～3であるのが好ましい。

置換基の定義において、低級アルキル、低級アルコキシ、低級アルコキシカルボニルおよび低級アルカノイルのアルキル部分としては、前記低級アルキルの定義で例示したものと同様のものがあげられ、アロイルオキシのアリール部分としては、前記アリールの定義で例示したものと同様のものがあげられる。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素およびアスタチンの各原子があげられる。

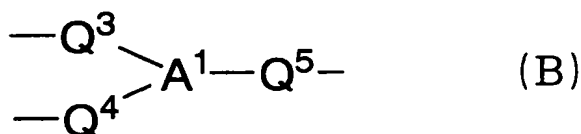
分子内に一般式(I)で表される構造単位を含むポリウレタン、分子内に一般式(II)で表される構造単位を含むウレタンアクリレート、分子内に一般式(XI)で表される構造単位を含むウレタンアルケニルエーテル、分子内に一般式(III)で表される構造単位を含むポリエステル、分子内に一般式(IV)で表される構造単位を含むエステルアクリレートおよび分子内に一般式(V)で表される構造単位を含むアルケニルエーテルにおいて、それぞれ、 $R^1$ が低級アルキルであり、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ が水素原子である化合物が好ましい。

#### (1) 原料化合物

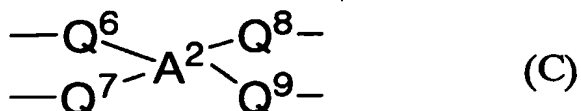
本発明のポリウレタン等の原料としては、分子内に一般式(XXX)で表される構造単位を含む2、3または4個の末端にヒドロキシル基を有するポリオール（以下、該ポリオールを化合物Aと表現することもある）が好ましく、より好ましい例としては、一般式(A)



[式中、 $n$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ はそれぞれ前記と同義であり、 $m$ は1～4の整数を表し、 $X$ は、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキレン、 $-Q^1-$   
 $A-Q^2-$ (式中、 $A$ は、置換もしくは非置換のシクロアルキレンまたは置換もしくは非置換のアリーレンを表し、 $Q^1$ および $Q^2$ は、同一または異なって、単結合または置換もしくは非置換の低級アルキレンを表す)、置換もしくは非置換の低級アルカントリイル、一般式(B)



(式中、A<sup>1</sup>は、置換もしくは非置換のシクロアルカントリイルまたは置換もしくは非置換の芳香環トリイルを表し、Q<sup>3</sup>、Q<sup>4</sup>およびQ<sup>5</sup>は、同一または異なって、単結合または置換もしくは非置換の低級アルキレンを表す)、または一般式 (C)



(式中、 $A^2$ は、炭素原子、置換もしくは非置換の脂環式炭化水素テトライルまたは置換もしくは非置換の芳香族炭化水素テトライルを表し、 $Q^6$ 、 $Q^7$ 、 $Q^8$ および $Q^9$ は、同一または異なって、単結合または置換もしくは非置換の低級アルキレンを表す)を表し、 $m$ が2以上のとき、それぞれの $n$ は同一でも異なってもよい]で表される化合物等があげられる。

これらの原料は、例えば、対応するアルケニルエーテルモノマーおよび必要によりこれと共重合可能なカチオン重合性モノマーを、多官能開始剤およびルイス酸の存在下、公知の方法〔例えば、澤本光男、高分子学会編：新高分子実験学2、高分子の合成・反応（1）、242-276頁、共立出版（1995）等〕を用いて単独重合または共重合させて、2、3または4個の末端にアセタールを有するポリアルケニルエーテル(コポリマー)を得て、これを酸加水分解させ2、3または4個の末端にホルミ

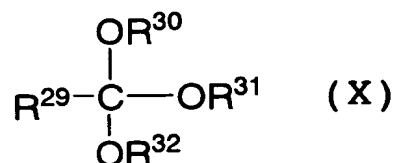
ル基を有するポリアルケニルエーテル(コポリマー)に変換し、最後に還元処理することにより得ることができる。

アルケニルエーテルモノマーの具体例としては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、2-ビニロキシエチルベンゾエート、2-アセトキシエチルビニルエーテル、2-エトキシエチルビニルエーテル、ジエチル[2-(ビニロキシ)エチル]マロネート、3-トリス(エトキシカルボニル)プロピルビニルエーテル、2-ビニロキシエチルシンナメート、シクロヘキシルビニルエーテル、4-フルオロブチルビニルエーテル、3-ブロモブチルビニルエーテル、4-エトキシブチルビニルエーテル、メチルプロペニルエーテル、エチルプロペニルエーテル、イソプロピルプロペニルエーテル、*n*-ブチルプロペニルエーテル、イソブチルプロペニルエーテル、シクロヘキシルプロペニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、4-メチル-2-ペンチルビニルエーテル、*n*-ヘキシルビニルエーテル、*n*-ヘブチルビニルエーテル、3-メチル-1-ヘキシルビニルエーテル、5-メチル-1-ヘキシルビニルエーテル、2-エチル-1-ヘキシルビニルエーテル等があげられ、これらは単独でまたは2種以上混合して使用される。

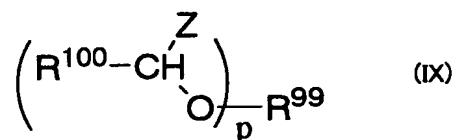
アルケニルエーテルモノマーと共重合可能なカチオン重合性モノマーとしては、特に限定されないが、好ましい具体例として、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、イソブテン、*N*-ビニルカルバゾール、*p*-メトキシスチレン、*n*-ノニルビニルエーテル、イソノニルビニルエーテル、*n*-デシルビニルエーテル、イソデシルビニルエーテル、*n*-ウンデシルビニルエーテル、イソウンデシルビニルエーテル、*n*-ドデシルビニルエーテル、イソドデシルビニルエーテル、*n*-トリデシルビニルエーテル、イソトリデシルビニルエーテル、*n*-テトラデシルビニルエーテル、イソテトラデシルビニルエーテル、*n*-ペンタデシルビニルエーテル、イソペンタデシルビニルエーテル、*n*-ヘキサデシルビニルエーテル、イソヘキサデシルビニルエーテル、*n*-ヘプタデシルビニルエーテル、イソヘプタデシルビニルエーテル、*n*-オクタデシルビニルエーテル、イソオクタデシルビニルエーテル、*n*-ノナデシルビニルエーテル、イソノナデシルビニルエーテル、*n*-エイコシルビニルエーテル、イソエイコシルビニルエーテル、*n*-ヘキサデシルプロペニルエーテル等があげられる。これらの共重合可能

なモノマーの使用量は、重合に用いるすべてのモノマー中の50重量%以下であることが好ましい。

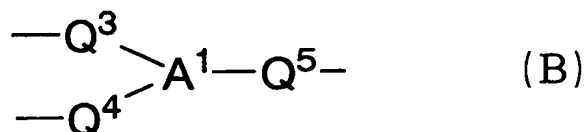
多官能開始剤としては、例えば、一般式 (X)



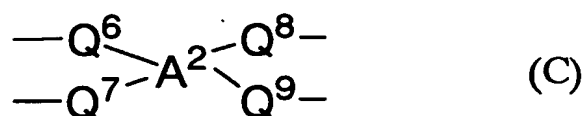
(式中、 $\text{R}^{29}$ は、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表し、 $\text{R}^{30}$ 、 $\text{R}^{31}$ および $\text{R}^{32}$ は、同一または異なって、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す) で表される化合物、一般式 (IX)



[式中、 $\text{R}^{99}$ は、置換もしくは非置換の低級アルキレン、 $-\text{Q}^1-\text{A}-\text{Q}^2-$  (式中、 $\text{A}$ 、 $\text{Q}^1$ および $\text{Q}^2$ は、それぞれ前記と同義である)、置換もしくは非置換の低級アルカントリイル、一般式 (B)



(式中、 $\text{A}^1$ 、 $\text{Q}^3$ 、 $\text{Q}^4$ および $\text{Q}^5$ は、それぞれ前記と同義である)、または一般式 (C)



(式中、 $\text{A}^2$ 、 $\text{Q}^6$ 、 $\text{Q}^7$ 、 $\text{Q}^8$ および $\text{Q}^9$ は、それぞれ前記と同義である) を表し、 $\text{R}^{100}$ は、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表し、 $p$ は、2~4の整数を表し、 $\text{Z}$ は、低級アルカノイルオキシ、低級アルコキ

シ、ヒドロキシまたはハロゲン原子を表す]で表される化合物等が用いられる。

一般式(A)、 $-Q^1-A-Q^2-$ 、一般式(B)、一般式(C)、一般式(X)および一般式(IX)中の各基の定義において、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリール、置換もしくは非置換のアラルキル、置換もしくは非置換の低級アルキレン、置換もしくは非置換のシクロアルキレンおよび置換もしくは非置換のアリーレンは、それぞれ前記と同義である。置換もしくは非置換の低級アルカントリイルとしては、前記の置換もしくは非置換の低級アルキルより水素原子を2つ除いたもの等があげられる。置換もしくは非置換のシクロアルカントリイルとしては、前記の置換もしくは非置換のシクロアルキルより水素原子を2つ除いたもの等があげられる。置換もしくは非置換の芳香環トリイルの芳香環部分としては、例えば、炭素数6~14の芳香環があげられ、その具体例としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等があげられる。置換もしくは非置換の脂環式炭化水素テトライルとしては、前記の置換もしくは非置換のシクロアルキルより水素原子を3つ除いたもの等があげられる。置換もしくは非置換の芳香族炭化水素テトライルとしては、前記の置換もしくは非置換のアリールより水素原子を3つ除いたもの等があげられる。

置換芳香環トリイル、置換脂環式炭化水素テトライルおよび置換芳香族炭化水素テトライルにおける置換基としては、例えば、ヒドロキシ、低級アルキル、低級アルコキシ、低級アルコキシカルボニル、低級アルカノイル、シンナモイルオキシ、アロイルオキシ、ハロゲン原子等があげられる。その置換数は、特に限定されないが、1~3であるのが好ましい。

置換基の定義において、低級アルキル、低級アルコキシ、低級アルコキシカルボニルおよび低級アルカノイルのアルキル部分としては、前記低級アルキルの定義で例示したものと同様のものがあげられ、アロイルオキシのアリール部分としては、前記アリールの定義で例示したものと同様のものがあげられる。ハロゲン原子としては、前記と同様のものがあげられる。

多官能開始剤としては、より具体的には、例えば、多官能アルケニルエーテルの有機酸、無機酸、アルコール付加体等があげられる。

多官能アルケニルエーテルとしては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、

プロピレングリコールジビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、1,6-ヘキサジオールジビニルエーテル、1,9-ノナンジオールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、グリセリントリビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ビスフェノールFジビニルエーテル、ビスフェノールAジビニルエーテル、1,3,5-トリス(2-ヒドロキシエチル)シアヌル酸トリビニルエーテル、フェノール樹脂もしくはノボラック樹脂のビニルエーテル等があげられる。また、多官能アルケニルエーテルに付加する有機酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸等が、多官能アルケニルエーテルに付加する無機酸としては、例えば、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸等が、多官能アルケニルエーテルに付加するアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、(イソ)プロピルアルコール等があげられる。

ルイス酸としては、特に限定されないが、金属ハロゲン化物またはその錯体類(ジエチルエーテル錯体、酢酸錯体、水錯体、メタノール錯体等)が好ましく、例えば、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{SnBr}_4$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{SbCl}_5$ 、 $\text{SbF}_5$ 、 $\text{WCl}_6$ 、 $\text{TaCl}_5$ 等またはその錯体類があげられ、中でも、スズ、ホウ素またはアルミニウムのハロゲン化物( $\text{BF}_3$ 、 $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{AlCl}_3$ 等)またはその錯体類が好ましく、さらには、 $\text{BF}_3$ (三フッ化ホウ素)またはその錯体類がより好ましい。前記の金属ハロゲン化物において、ハロゲン原子が低級アルキル、低級アルコキシ、フェノキシ等で置換されたものをルイス酸として使用してもよい。ここで、低級アルキルおよび低級アルコキシは、それぞれ前記と同義である。ルイス酸の使用量は、特に限定されないが、アルケニルエーテルモノマー1モルに対して、0.0001~3.0モルであるのが好ましい。

重合反応の際は、必要に応じて、ルイス塩基を添加してもよい。ルイス塩基としては、例えば、酢酸エチル、クロロ酢酸エチル、ジエチルカーボネート、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、テトラヒドロチオフェン、2,6-ジメチルピリジン等があげられる。ルイス塩基の使用量は、特に限定されないが、アルケニルエーテルモノマー1モルに対して0.001~100モルであるのが好ましい。

重合反応は、溶媒の存在下で行ってもよい。溶媒としては、反応に不活性なもので

あれば、特に限定されないが、例えば、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、塩化メチル、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、ニトロメタン、ニトロエタン等のニトロ化合物、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン等の飽和炭化水素等、およびこれらの混合溶媒等があげられる。溶媒の使用量は、特に限定されないが、アルケニルエーテルモノマー1重量部に対して、0.5~100重量部であるのが好ましい。

重合反応の温度は、特に限定されないが、-80~100℃であるのが好ましい。

酸加水分解による2、3または4個の末端にアセタールを有するポリアルケニルエーテル(コポリマー)から2、3または4個の末端にホルミル基を有するポリアルケニルエーテル(コポリマー)への変換は、例えば、公知の方法[Tetrahedron, 43, 825 (1987)、J. Org. Chem., 51, 567 (1986)、特開平2001-11009号公報等]に準じて行うことができ、最後の還元処理は、例えば、ラネーニッケル等の金属触媒を利用して水素により還元する方法、水素化ホウ素ナトリウムにより還元する方法等により行うことができる。

酸加水分解の方法としては、酢酸と水の混合溶媒中で加熱攪拌する方法が好ましい。

## (2) ポリウレタン (I)

本発明のポリウレタン (I) は、例えば、化合物A、およびポリイソシアネート化合物、必要に応じて、他のポリオール類、鎖伸長剤、重合停止剤等を原料として、公知の方法 (USP 5952437等) またはそれらの方法に準じて、製造することができる。

ポリイソシアネート化合物としては、前記と同様のものがあげられ、これらは単独でまたは2種以上混合して用いることができる。

他のポリオール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ヒドロキノン、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等またはこれらを多塩基酸と反応させて得られるポリエステルポリオール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテルポリオール、ポリブタジエンポリオール、水素添加型ポリブタジエンポリオール、ポリイソブレンポリオール

等のポリオレフィンポリオール、ポリ炭酸エステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、アクリルポリオール等があげられる。ここで多塩基酸としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等の脂肪族ジカルボン酸またはその酸無水物、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジ安息香酸、4,4-ジフェニレンジカルボン酸、エチレンビス(p-安息香酸)、1,4-テトラメチレンビス(p-オキシ安息香酸)、エチレンビス(p-オキシ安息香酸)、1,3-トリメチレンビス(p-オキシ安息香酸)等の芳香族ジカルボン酸等があげられる。また、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等の酸性基を有するポリオールを用いた場合に得られるポリウレタン(I)は、公知の方法(特開平5-194836号公報、特開平8-27242号公報、特開平8-259884号公報等)またはそれら記載の方法に準じて、アンモニア、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジブチルアミン、アミルアミン、1-アミノオクタン、2-ジメチルアミノエタノール、エチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、2-プロピルアミノエタノール、エトキシプロピルアミン、アミノベンジルアルコール、モルホリン、ピペリジン、ピペラジン等の有機塩基または水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩基を好ましくは、酸性基に対して、0.5~1.5当量(モル比)使用して、酸性基(カルボキシル基等)を中和することにより、水性ポリウレタン樹脂とすることができる。

他のポリオール類を使用する場合、全ポリオール中、化合物Aが、5重量%以上含まれているのが好ましく、20重量%以上含まれているのがより好ましい。ただし、他のポリオールの中でアクリルポリオール、イソフタル酸系ポリエステルポリオール等の硬質のものを用いる場合、化合物Aは、全ポリオール中0.5重量%以上含まれているのが好ましく、2重量%以上含まれているのがより好ましい。

鎖伸長剤としては、低分子量のポリオール類、ジアミン類、アルカノールアミン類、ヒドラジン等が用いられる。

低分子量のポリオール類としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、1,



3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ヒドロキノン、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール等があげられる。

ジアミン類としてはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソホロレンジアミン、1, 4-シクロヘキサレンジアミン等があげられる。

アルカノールアミン類としてはジエタノールアミン、トリエタノールアミン等があげられる。

重合停止剤としては、ジブチルアミン等のジアルキルアミン類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のヒドロキシル基を有するアミン類、グリシン、アラニン、グルタミン酸、アミノ酪酸等のモノアミン型アミノ酸類、エタノール、2-プロパノール等のアルコール類等、またはそれらの混合物等があげられる。

原料中のヒドロキシル基とアミノ基の合計モル数に対するイソシアネート基のモル数の比は、0.1~1.0であるのが好ましく、さらには0.5~3であるのが好ましく、0.8~2であるのがより好ましい。

反応温度は、0~300℃であるのが好ましい。

本発明のポリウレタン(I)の製造の際は、必要に応じて、溶媒を用いてもよく、該溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類等があげられ、鎖伸長剤としてジアミン類を用いる場合には、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-ブタノール等のアルコール類を使用することもできる。これらは、ポリウレタン(I)の原料1重量部に対して、0.5~100重量部使用されるのが好ましい。

また、本発明のポリウレタン(I)の製造の際は、必要に応じて、オクチル酸スズ、テトラブトキシチタン、ジラウリル酸ジ $n$ -ブチルスズ等の有機金属触媒、トリエチレンジアミン等の第三級アミン類等の触媒を使用してもよく、その使用量は通常、ポリウレタン(I)の原料に対して、0.001~5重量%であるのが好ましい。

本発明のポリウレタン(I)の重量平均分子量は、特に限定されないが、ポリウレ

タンエラストマー等として使用する場合、30000～1000000であるのが好ましく、さらには30000～500000であるのが好ましく、30000～300000であるのがより好ましい。また、インク用途として使用する場合、1000～100000であるのが好ましく、1000～30000であるのがより好ましい。

本発明のポリウレタン(I)の中で特に上記の重量平均分子量を有するものは、柔軟性、低極性樹脂との相溶性、組成の均一性、溶解性、粘着性、接着性、付着性、電気絶縁性、耐候性、耐水性、透明性、耐熱老化性、耐プレッシャークッカーテストでの結果等に優れている。

本発明のポリウレタン(I)は、必要に応じて、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、帯電防止剤、コロイダルシリカまたはコロイダルアルミナ等の無機質コロイドゾル、シランカップリング剤、着色剤、ワックス剤、防腐剤、消泡剤、可塑剤、滑剤、触媒、粘度調整剤、レベリング剤、ゲル化防止剤、フィラー、溶剤、造膜助剤、分散剤、造粘剤、香料等の慣用の添加剤を加えて使用してもよい。例えば、ポリウレタン塗料、ラッカー等の用途に用いる場合は、硝酸セルロース、セルロースアセテートプロピレートセルロースアセテートブチレート等のセルロース誘導体を加えて使用することもできる。これらの添加剤は、ポリウレタン(I)を製造する際に加えてもよい。

フェノール系酸化防止剤としては、例えば、2,6-ジ第三ブチル-p-クレゾール、2,6-ジフェニル-4-オクタデシロキシフェノール、ジステアрил(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホネート、1,6-ヘキサメチレンビス〔(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミド〕、4,4'-チオビス(6-第三ブチル-m-クレゾール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-第三ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-第三ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(6-第三ブチル-m-クレゾール)、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ第三ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス(4-第二ブチル-6-第三ブチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-第三ブチルベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)

イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス〔(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-アクリロイルオキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)フェノール、ステアリル〔(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、チオジエチレングリコールビス〔(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1, 6-ヘキサメチレンビス〔(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、ビス〔3, 3-ビス(4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル)ブチリックアシッド〕グリコールエステル、ビス〔2-第三ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-第三ブチル-5-メチルベンジル)フェニル〕テレフタレート、1, 3, 5-トリス〔(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル〕イソシアヌレート、テトラキス〔メチレン-3-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン、3, 9-ビス〔1, 1-ジメチル-2-〔(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ〕エチル〕-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5. 5〕ウンデカン、トリエチレングリコールビス〔(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート〕等があげられる。

硫黄系酸化防止剤としては、例えば、チオジプロピオン酸ジラウリル、チオジプロピオン酸ジミリスチル、チオジプロピオン酸ジステアリル等のジアルキルチオジプロピオネート類、およびペンタエリスリトールテトラ( $\beta$ -ドデシルメルカプトプロピオネート)等のポリオールの $\beta$ -アルキルメルカプトプロピオン酸エステル類等があげられる。

リン系酸化防止剤としては、例えば、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ホスファイト、トリス〔2-第三ブチル-4-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニルチオ)-5-メチルフェニル〕ホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジ(トリデシル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ第三ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,

4, 6-トリ第三ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジクミルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル) イソプロピリデンジフェノールジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4, 4'-n-ブチリデンビス(2-第三ブチル-5-メチルフェノール) ジホスファイト、ヘキサ(トリデシル)-1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三ブチルフェニル) ブタントリホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル) ビフェニレンジホスホナイト、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、2, 2'-メチレンビス(4, 6-第三ブチルフェニル)-2-エチルヘキシルホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-第三ブチルフェニル) オクタデシルホスファイト、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル) フルオロホスファイト、トリス{2-[ (2, 4, 8, 10-テトラキス第三ブチルジベンゾ[d, f][1, 3, 2] ジオキサホスフェビン-6-イル) オキシ] エチル} アミン、2-エチル-2-ブチルプロピレングリコールと2, 4, 6-トリ第三ブチルフェノールのホスファイト等があげられる。

これらの酸化防止剤は、ポリウレタン(I) 100重量部に対して0.001~10重量部、より好ましくは0.05~5重量部用いられる。

紫外線吸収剤としては、例えば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、5, 5'-メチレンビス(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン) 等の2-ヒドロキシベンゾフェノン類；2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ第三ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-第三ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-第三オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクミルフェニル) ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス(4-第三オクチル-6-ベンゾトリアゾリル) フェノール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-第三ブチル-5'-カルボキシフェニル) ベンゾトリアゾール等の2-(2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール類；フェニルサリシレート、レゾルシノールモノベンゾエート、2, 4-ジ第三ブチルフェニル-3, 5-ジ第三ブチル-4-

ヒドロキシベンゾエート、2, 4-ジ第三アミルフェニル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート類; 2-エチル-2'-エトキシオキサニリド、2-エトキシ-4'-ドデシルオキサニリド等の置換オキサニリド類; エチル- $\alpha$ -シアノ- $\beta$ ,  $\beta$ -ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-(p-メトキシフェニル)アクリレート等のシアノアクリレート類; 2-(2-ヒドロキシ-4-オクトキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-4, 6-ジフェニル-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-プロボキシ-5-メチルフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジ第三ブチルフェニル)-s-トリアジン等のトリアリールトリアジン類等があげられる。

ヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、1-オキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノール、1-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノール、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルステアレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルステアレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-オクトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)・ジ(トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)・ジ(トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-ブチル-2-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート、1-(2-ヒドロキシエチル)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノール/コハク酸ジエチル重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/ジプロモエタン重縮合物、1, 6-ビス(2, 2, 6, 6-

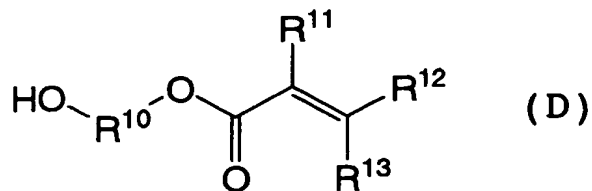
テトラメチル-4-ビペリジルアミノ)ヘキサン/2,4-ジクロロ-6-モルホリノ-s-トリアジン重縮合物、1,6-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジルアミノ)ヘキサン/2,4-ジクロロ-6-第三オクチルアミノ-s-トリアジン重縮合物、1,5,8,12-テトラキス{2,4-ビス[N-ブチル-N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)アミノ]-s-トリアジン-6-イル}-1,5,8,12-テトラアザドデカン、1,5,8,12-テトラキス{2,4-ビス[N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)アミノ]-s-トリアジン-6-イル}-1,5,8,12-テトラアザドデカン、1,6,11-トリス{2,4-ビス[N-ブチル-N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジル)アミノ]-s-トリアジン-6-イルアミノ}ウンデカン、1,6,11-トリス{2,4-ビス[N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)アミノ]-s-トリアジン-6-イルアミノ}ウンデカン等があげられる。

紫外線吸収剤またはヒンダートアミン系光安定剤は、ポリウレタン(I)100重量部に対して、好ましくは0.001~30重量部、より好ましくは0.05~10重量部用いられる。

本発明のポリウレタン(I)は、塗料、コーティング剤、インク、粘接着剤、フォトレジスト、ソルダーレジスト、造形材料、シーリング剤、成型材等またはこれらの原料等の用途に有用である。

#### (2-1) ウレタンアクリレート(II)

本発明のウレタンアクリレート(II)は、例えば、化合物A、ポリイソシアネート化合物、一般式(D)



(式中、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ および $\text{R}^{13}$ はそれぞれ前記と同義である)で表されるヒドロキシル基を有するアクリレート、必要に応じて、他のポリオール類、ジアミン類等を原料として、製造することができる。

この場合、原料中のヒドロキシル基のモル数に対するイソシアネート基のモル数の比は、0.1～1.0であるのが好ましく、さらには0.5～3であるのが好ましく、0.8～2であるのがより好ましい。

ポリイソシアネート化合物としては、前記と同様のものがあげられ、これらは単独でまたは2種以上混合して用いることができる。

ヒドロキシル基を有するアクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等があげられる。なお、本明細書において、(メタ)アクリレートとは、アクリレートまたはメタアクリレートを意味し、他のアクリル酸またはメタアクリル酸誘導体についても同様に表現する。

他のポリオール類およびジアミン類としては、それぞれ前記(2)の説明であげた他のポリオール類、ジアミン類と同様のものがあげられる。

本発明のウレタンアクリレート(II)は、公知の方法、例えば溶液法、熔融法(ワシヨット法、プレポリマー法等)等により製造することができる。

反応温度は、好ましくは50～100℃、より好ましくは55～85℃である。

反応の際に、ビニル基の重合を防止する目的でラジカル重合の禁止剤を添加することが好ましい。該ラジカル重合の禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン等があげられ、これらはウレタンアクリレート(II)の原料に対して、0.001～5重量%使用するのが好ましい。

溶液法で反応を行う場合、溶媒を用い、該溶媒としては、光ラジカル重合性モノマー、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類等があげられる。

光ラジカル重合性モノマーとしては、例えば、単官能性化合物、多官能性化合物等があげられる。単官能性化合物としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t

tert-ブチル (メタ) アクリレート、ベンチル (メタ) アクリレート、イソアミル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、ヘプチル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、イソオクチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ノニル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、ウンデシル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、オクタデシル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、ブトキシエチル (メタ) アクリレート、エトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、メトキシエチレングリコール (メタ) アクリレート、エトキシエトキシエチル (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ジシクロペンタジエン (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、トリシクロデカニル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、ボルニル (メタ) アクリレート、ジアセトン (メタ) アクリルアミド、イソブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、tert-オクチル (メタ) アクリルアミド、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル (メタ) アクリレート、N, N-ジエチル (メタ) アクリルアミド、N, N'-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリロイルモルホリン、マレイン酸エステル類、フマル酸エステル類等があげられる。単官能性化合物の市販品としては、アロニックス M111、M113、M114、M117 (以上東亜合成化学工業社製)、KAYARAD TC110S、R629、R644 (以上日本化薬社製)、ビスコート 3700 (大阪有機化学社製) 等があげられる。多官能性化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエラレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリ



エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのジグシジルエーテルに(メタ)アクリレートを付加させたエポキシ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジビニルエーテル等があげられる。多官能性化合物の市販品としては、コピマーUV、SA1002、SA2007(以上三菱化学社製)、ビスコート700(大阪有機化学工業社製)、KAYARAD R-604、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120、HX-620、D-310、D-330(以上日本化薬社製)、アロニックスM-210、M-215、M-315、M-325(以上東亜合成化学工業社製)等があげられる。

また、反応の際は、必要に応じて、触媒を使用してもよく、該触媒としては、前記(2)の説明であげたポリウレタン(I)製造の際に用いられる触媒と同様のものがあげられる。該触媒の使用量は、ウレタンアクリレート(II)の原料に対して、0.001~5重量%であるのが好ましい。

本発明のウレタンアクリレート(II)を光照射または加熱によりラジカルを発生する重合開始剤(光または熱ラジカル重合開始剤)、必要に応じて、前記の光ラジカル重合性モノマー、さらに必要に応じて他の光ラジカル重合性ポリマーまたはオリゴマー等と混合することにより、ウレタンアクリレート(II)と光または熱ラジカル重合開始剤を含有する組成物(以下、組成物Aと表現することもある)が得られるが、組成物Aの調製に際して、これらの成分の添加の順番、混合の方法等は特に限定されるものではない。

他の光ラジカル重合性ポリマーまたはオリゴマーとしては、本発明のウレタンアクリレート以外のウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリアミド(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルオキシ基を有するポリシロキサン等があげられる。

組成物Aに使用されるウレタンアクリレート(II)の数平均分子量は、好ましくは200~10000、より好ましくは500~5000である。

熱ラジカル重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、1, 1'-アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、4, 4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロベン)二塩酸塩、2-tert-ブチルアゾ-2-シアノプロパン、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド)二水和物、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)等のアゾ化合物、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシイソブチレート、tert-ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチルパーオキシイソフタレート、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシオクトエート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシエステル類、過酸化ベンゾイル等のジアシルパーオキシド類、キュメンハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキシド類、メチルエチルケトンパーオキサイド、カリウムパーサルフェイト、1, 1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、ジアルキルパーオキシド類またはパーオキシジカーボネート類、過酸化水素等があげられる。

熱ラジカル重合開始剤の含有量は、ウレタンアクリレート(II)100重量部に対して好ましくは0.2~20重量部、より好ましくは1~10重量部である。

光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル等のベンゾイン類、ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、N, N-ジメチルアミノアセトフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン等のアセトフェノン類、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-アミノアントラキノン等のアントラキノン類、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、

2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類、アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類等があげられる。

光ラジカル重合開始剤の含有量は、ウレタンアクリレート (I I) 100重量部に対して好ましくは0.2~20重量部、より好ましくは1~10重量部である。

組成物Aは、50~200℃に加熱する（熱ラジカル重合開始剤を含有する場合）か、または、赤外線、可視光、紫外線、電子線もしくは $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 線等を照射する（光ラジカル重合開始剤を含有する場合）ことにより硬化する。

組成物Aは、コーティング剤、フォトレジスト、ソルダーレジスト等の用途に有用である。

また、組成物Aを硬化して得られる硬化物に含まれるウレタンアクリレート (I I) が重合して得られるポリウレタンも本発明のポリウレタンの概念に含まれる。

本発明のウレタンアクリレート (I I) は、必要に応じて、光カチオン重合型のポリマー・オリゴマー・モノマー、光カチオン開始剤、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、帯電防止剤、コロイダルシリカまたはコロイダルアルミナ等の無機質コロイドゾル、シランカップリング剤、着色剤、ワックス剤、防腐剤、消泡剤、可塑剤、滑剤、触媒、粘度調整剤、レベリング剤、ゲル化防止剤、フィラー、溶剤、造膜助剤、分散剤、造粘剤、香料等の慣用の添加剤を加えて使用してもよい。これらの添加剤は、ウレタンアクリレート (I I) を製造する際に加えてもよい。

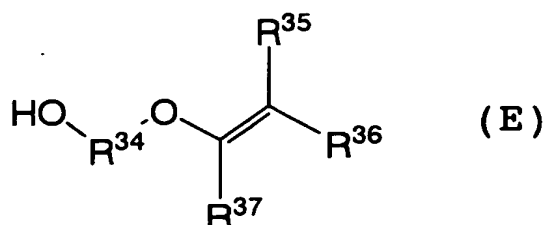
フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、紫外線吸収剤およびヒンダードアミン系光安定剤としては、前記(2)の説明であげたものと同様のものがあげられる。

本発明のウレタンアクリレート (I I) は、塗料、コーティング剤、インク、粘接着剤、フィルム、繊維、フォトレジスト、ソルダーレジスト、半導体封止材料、積層板、造形材料、シーリング剤等の用途に有用である。中でも、コーティング剤（特に、光ファイバーの被覆コーティング剤）、粘接着剤等の用途に好適である。

#### (2-2) ウレタンアルケニルエーテル (X I)

本発明のウレタンアルケニルエーテル (X I) は、例えば、化合物A、ポリイソシ

アネート、一般式 (E)



(式中、 $\text{R}^{34}$ 、 $\text{R}^{35}$ 、 $\text{R}^{36}$ および $\text{R}^{37}$ はそれぞれ前記と同義である)で表されるヒドロキシル基を有するアルケニルエーテル、必要に応じて、他のポリオール類、ジアミン等を原料として製造することができる。

この場合、原料中のヒドロキシル基のモル数に対するイソシアネート基のモル数の比は、0.1～1.0であるのが好ましく、さらには0.5～3であるのが好ましく、0.8～2であるのがより好ましい。

ポリイソシアネートとしては、前記(2)の説明であげたポリイソシアネートと同様のものがあげられる。

ヒドロキシル基を有するアルケニルエーテルとしては、分子内にヒドロキシル基を2個以上有するアルキルまたはシクロアルキル化合物とアセチレンの反応により得られる化合物が好ましく、例えば、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-ヒドロキシブチルビニルエーテル、3-ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル等があげられる。

他のポリオール類およびジアミン類としては、それぞれ前記(2)の説明であげた他のポリオール類、ジアミン類と同様のものがあげられる。

本発明のウレタンアルケニルエーテル(XI)は、公知の方法、例えば、溶液法、熔融法(ワンショット法、プレポリマー法等)等により製造することができる。

反応温度は、好ましくは50～100℃、より好ましくは55～85℃である。

溶液法で用いられる溶媒は、特に限定されないが、光カチオン重合性モノマー、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類等があげられる。

光カチオン重合性モノマーとしては、例えば、エポキシ基を有する化合物 (a)、ビニル化合物 (b)、ジシクロオルソエステル化合物 (c)、スピロオルソカーボネート化合物 (d)、オキセタン環を有する化合物 (e) 等があげられる。これらは単独でまたは2種以上を併用して用いても差し支えない。(a)~(e)の中で、特に(a)と(e)が好ましい。エポキシ基を有する化合物(a)としては、例えば、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス-(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサノン-m-ジオキサン、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、リモネンジオキサイド、4-ビニルシクロヘキセンジオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂、多価アルコールのポリグリシジルエーテル等があげられる。ビニル化合物(b)としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-クロロメチルスチレン等のスチレン類；n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類；アリルビニルエーテル、1-オクタヒドロナフチルビニルエーテル等のアルケニルビニルエーテル類；エチニルビニルエーテル、1-メチル-2-プロペニルビニルエーテル等のアルキニルビニルエーテル類；フェニルビニルエーテル、p-メトキシフェニルビニルエーテル等のアリールビニルエーテル類；ブタンジオールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサジオールジビニルエーテル等のアルキルジビニルエーテル類；1,4-ベンゼンジメタノールジビニルエーテル、m-フェニレンビス(エチレングリコール)ジビニルエーテル等のアラルキルジビニルエーテル類；ハイドロキノンジビニルエーテル、レゾルシノールジビニルエーテル等のアリールジビニルエーテル類等があげられる。ジシクロオルソエステル化合物(c)としては、例えば、1-フェニル-4-エチル-2,6,7-トリオキサビシクロ〔2,

2, 2] オクタン、1-エチル-4-ヒドロキシメチル-2, 6, 7-トリオキサビシクロ[2, 2, 2] オクタン等があげられる。スピロオルソカーボネート化合物(d)としては、例えば、1, 5, 7, 11-テトラオキサスピロ[5, 5] ウンデカン、3, 9-ジベンジル-1, 5, 7, 11-テトラオキサスピロ[5, 5] ウンデカン、1, 4, 6-トリオキサスピロ[4, 4] ノナン、1, 4, 6-トリオキサスピロ[4, 5] デカン等があげられる。オキセタン環を有する化合物(e)としては、例えば、3, 3-ジメチルオキセタン、3, 3-ビス(クロロメチル)オキセタン、2-ヒドロキシメチルオキセタン、3-メチル-3-オキセタンメタノール、3-メチル-3-メトキシメチルオキセタン、3-エチル-3-フェノキシメチルオキセタン、レゾルシノールビス(3-メチル-3-オキセタニルエチル)エーテル、m-キシリレンビス(3-エチル-3-オキセタニルエチルエーテル)等があげられる。なおこれらは、単独でまたは2種以上を併用して用いてもよい。

また、ウレタン化反応の際に、必要に応じて、オクチル酸スズ、ジブチルスズジラウレート、テトラブトキシチタン等の有機金属触媒、トリエチレンジアミン等の第三級アミン類等のウレタン化触媒を使用してもよく、その使用量は、反応液に対して、0.001~5重量%であるのが好ましい。

本発明のウレタンアルケニルエーテル(XI)を加熱または光照射により酸を発生する重合開始剤、必要に応じて、前記の光カチオン重合性モノマー、さらに必要に応じて他の光カチオン重合性ポリマーまたはオリゴマー等と混合することにより、ウレタンアルケニルエーテル(XI)と加熱または光照射により酸を発生する重合開始剤を含有する組成物(以下、組成物Bと表現することもある)が得られるが、組成物Bの調製に際して、これらの成分の添加の順番、混合の方法等は特に限定されるものではない。

組成物Bに使用されるウレタンアルケニルエーテル(XI)の数平均分子量は、好ましくは200~10000であり、より好ましくは500~5000である。

加熱により酸を発生する重合開始剤としては、ブレンステッド酸またはルイス酸をルイス塩基で中和した化合物、ルイス酸とブレンステッド酸またはルイス酸とブレンステッド塩とからなる錯体化合物、スルホン酸エステル類、リン酸エステル類、オニウム化合物等があげられる。

ブレンステッド酸としては、例えば、硫酸、スルホン酸、酢酸、リン酸、ホウ酸、カルボン酸、これらの誘導体等があげられ、好ましくはドデシルベンゼンスルホン酸等の炭素数1～50のアルキルベンゼンスルホン酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸等の炭素数1～50のモノもしくはジハロゲノカルボン酸、リン酸モノメチル、リン酸ジメチル等の炭素数1～50のリン酸アルキルモノもしくはジエステル等があげられる。これらのブレンステッド酸は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

ルイス酸としては、特に金属ハロゲン化物および有機金属化合物が好ましく、具体例としては、三フッ化ホウ素、三塩化アルミニウム、塩化第一チタン、塩化第二チタン、塩化第一鉄、塩化第二鉄、塩化亜鉛、臭化亜鉛、塩化第一スズ、塩化第二スズ、臭化第一スズ、臭化第二スズ等の金属ハロゲン化物、トリアルキルホウ素、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルハロゲン化アルミニウム、モノアルキルハロゲン化アルミニウム、テトラアルキルスズ、アルミニウムアセチルアセトネート、鉄アセチルアセトネート、ジルコニウムアセチルアセトネート、ジブチルスズアセチルアセトネート、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズエステルメレエート、ナフテン酸マグネシウム、ナフテン酸カルシウム、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸鉄、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸ジルコニウム、ナフテン酸鉛、オクチル酸カルシウム、オクチル酸マンガン、オクチル酸鉄、オクチル酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸ジルコニウム、オクチル酸スズ、オクチル酸鉛、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸コバルト、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸鉛等の有機金属化合物等があげられる。これらのルイス酸は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

ルイス塩基としては、例えば、アンモニア、トリエチルアミン、ピリジン、アニリン、モルホリン、N-メチルモルホリン、ピロリジン、N-メチルピロリジン、ピペリジン、N-メチルピペリジン、シクロヘキシルアミン、N-ブチルアミン、ジメチルオキサゾリン、イミダゾール、N-メチルイミダゾール、N，N-ジメチルエタノールアミン、N，N-ジエチルエタノールアミン、N，N-ジメチルイソプロパノールアミン、N，N-ジエチルイソプロパノールアミン、N，N-ジプロピルイソプロ

パノールアミン、N，N－ジブチルイソプロパノールアミン、N－メチルジエタノールアミン、N－エチルジエタノールアミン、N－プロピルジエタノールアミン、N－ブチルジエタノールアミン、N－メチルジイソプロパノールアミン、N－ブチルジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリ－sec－ブタノールアミン等のアミン類、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチルピロリドン、ヘキサメチルリン酸トリアミド等のアミド化合物、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド化合物、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル化合物、ジメチルスルフィド等のチオエーテル化合物、トリメチルリン酸、トリエチルリン酸、トリブチルリン酸等のリン酸エステル化合物、トリメチルホウ酸等のホウ酸エステル化合物、酢酸エチル、酢酸ブチル等のカルボン酸エステル化合物、炭酸エチレン等の炭酸エステル化合物、トリブチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン化合物等があげられる。

ブレンステッド酸またはルイス酸の酸活量に対するルイス塩基の塩基活量の比は、0.1～10であるのが好ましい。

加熱により酸を発生する重合開始剤の含有量は、ウレタンアルケニルエーテル(XI)100重量部あたり0.01～10重量部であるのが好ましく、0.02～5重量部であるのがより好ましい。

加熱により酸を発生する重合開始剤を含む組成物Bは、通常、50～200℃で、2分間～10時間、加熱することにより、硬化する。

光照射により酸を発生する重合開始剤としては、例えば、オニウム塩化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、スルホンイミド化合物、ジアゾスルホン化合物、ジスルホニルメタン化合物、ニトロベンジル化合物、ナフトキノンジアジド化合物等があげられる。

オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ビリジニウム塩等があげられ、具体例としては、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフロオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨード



ニウム-10-カンファースルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム-p-トルエンシルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム-10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウム-p-トルエンシルホネート、トリフェニルシルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルシルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルシルホニウム-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルシルホニウム-10-カンファースルホネート、トリフェニルシルホニウム-p-トルエンシルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルシルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルシルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルシルホニウム-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルシルホニウム-10-カンファースルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルシルホニウム-p-トルエンシルホネート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルシルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルシルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルシルホニウム-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルシルホニウム-10-カンファースルホネート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルシルホニウム-p-トルエンシルホネート等があげられる。

スルホン化合物としては、例えば、 $\beta$ -ケトスルホン、 $\beta$ -スルホニルスルホン、これらの $\alpha$ -ジアゾ化合物等があげられ、具体例としては、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン、4-トリリス(フェナシル)スルホン等があげられる。

スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等があげられ、具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリス(トリフルオロスルホネート)、ピロガロールメタンスルホン酸トリエステル、ニトロベンジ

ル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、 $\alpha$ -メチロールベンゾインオクタンスルホネート、 $\alpha$ -メチロールベンゾイントリフルオロメタンスルホネート、 $\alpha$ -メチロールベンゾインドデシルスルホネート等があげられる。

スルホニイミド化合物としては、例えば、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-ジオキシ-2,3-ジカルボキシミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)フタルイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ジクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(カンファースルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-ジオキシ-2,3-ジカルボキシミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-ジオキシ-2,3-ジカルボキシミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニル

ルスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-ジオキシー-2, 3-ジカルボキシミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) ナフチルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシー-2, 3-ジカルボキシミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) ナフチルイミド等があげられる。

光照射により酸を発生する重合開始剤は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができ、その含有量は、ウレタンアルケニルエーテル (XI) 100重量部あたり、好ましくは0.01~50重量部、より好ましくは0.1~30重量部、さらに好ましくは0.5~25重量部である。

光照射により酸を発生する重合開始剤を含む組成物Bは、赤外線、可視光、紫外線、電子線または $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 線等を照射することにより硬化する。

また、本発明のウレタンアルケニルエーテル (XI) とマレイミド基を有する化合物とを混合することにより、ウレタンアルケニルエーテル (XI) とマレイミド基を有する化合物を含有する組成物 (以下、組成物Cと表現することもある) が得られるが、組成物Cの調製に際して、これらの成分の添加の順番、混合の方法等は特に限定されるものではない。

組成物Cに使用されるウレタンアルケニルエーテル (XI) の数平均分子量は、好ましくは200~10000であり、より好ましくは500~5000である。

マレイミド基を有する化合物としては、分子中に1個以上のマレイミド基を有する化合物であれば特に限定されないが、具体的には、N-メチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-ヒドロキシエチルマレイミド、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジマレイミド、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジマレイミド等の脂肪

族マレイミド化合物、N-(メトキシフェニル)マレイミド、4,4-ジフェニルメタンビスマレイミド、N,N'-キシリレンビスマレイミド等の芳香族マレイミド化合物、N-シクロヘキシルマレイミド、メチレンビス(4-N-シクロヘキシルマレイミド)等のシクロ環含有マレイミド化合物等があげられる。

組成物Cにおいて、ウレタンアルケニルエーテル(XI)のモル数に対するマレイミド基のモル数の比は、0.001~3.0であるのが好ましく、0.5~1.5であるのがより好ましい。

組成物Cは、赤外線、可視光、紫外線、電子線または $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 線等を照射することにより硬化する。この際、組成物Cは、光ラジカル重合開始剤と混合してもよい。また、組成物Cは、熱ラジカル重合開始剤と混合し、50~200℃に加熱することによっても硬化する。

光ラジカル重合開始剤および熱ラジカル重合開始剤としては、それぞれ前記(2-1)の説明であげたウレタンアクリレート(II)製造の際に用いられる光ラジカル重合開始剤および熱ラジカル重合開始剤と同様のものがあげられる。

本発明のウレタンアルケニルエーテル(XI)は、必要に応じて、光ラジカル重合型のポリマー・オリゴマー・モノマー、光ラジカル開始剤、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、帯電防止剤、コロイダルシリカまたはコロイダルアルミナ等の無機質コロイドゾル、シランカップリング剤、着色剤、ワックス剤、防腐剤、消泡剤、可塑剤、滑剤、触媒、粘度調整剤、レベリング剤、ゲル化防止剤、フィラー、溶剤、造膜助剤、分散剤、造粘剤、香料等の慣用の添加剤を加えて使用してもよい。これらの添加剤は、ウレタンアルケニルエーテル(XI)を製造する際に加えてもよい。

フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、紫外線吸収剤およびヒンダードアミン系光安定剤始剤としては、前記(2)の説明であげたものと同様のものがあげられる。

組成物BおよびCは、コーティング剤、フォトレジスト、ソルダーレジスト等の用途に有用である。

また、組成物BおよびCを硬化して得られる硬化物に含まれるウレタンアルケニルエーテル(XI)が重合して得られるポリウレタンも本発明のポリウレタンの概念に

含まれる。

### (3) ポリエステル (III)

本発明のポリエステル (III) は、例えば、化合物 A [好ましくは、一般式 (A) で表される化合物で、X が水素原子であるもの]、多塩基酸、必要に応じて、他のポリオール類、動植物油脂肪酸、動植物油等を原料として、公知の方法 (USP 6143840 等) またはそれらの方法に準じて製造することができる。多塩基酸の使用量は、全原料に対して、好ましくは 10～80 重量%、より好ましくは 25～60 重量% である。アルコール成分 (化合物 A と他のポリオール類) の使用量は、全原料に対して好ましくは 10～80 重量%、より好ましくは、25～60 重量% である。

原料中のカルボキシル基のモル数に対するヒドロキシル基のモル数の比は、0.8～1.5 であるのが好ましく、0.9～1.3 であるのがより好ましい。

多塩基酸としては、前記 (2) の説明であげた多塩基酸と同様のものがあげられる。

他のポリオール類としては、前記 (2) の説明であげたポリオール類と同様のものがあげられ、他のポリオール類を使用する場合、化合物 A が、原料のアルコール成分中の 5% (モル比) 以上含まれているのが好ましく、20% (モル比) 以上含まれているのがより好ましい。

動植物油脂肪酸としては、例えば、大豆油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸、トール油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸、桐油脂肪酸等があげられる。

動植物油としては、例えば、大豆油、サフラワー油、アマニ油、脱水ヒマシ油、桐油等があげられる。

動植物油脂肪酸または動植物油を使用する場合、その使用量は、それぞれ原料の全量に対して 20 重量% 以下になるように使用されるのが好ましい。

本発明のポリエステル (III) の重量平均分子量は、特に限定されないが、ポリエステルエラストマー等として使用する場合、30000～1000000 であるのが好ましく、さらには 30000～500000 であるのが好ましく、30000～300000 であるのがより好ましい。

本発明のポリエステル (III) の中で特に上記の重量平均分子量を有するものは、柔軟性、低極性樹脂との相溶性、組成の均一性、機械的強度、溶解性、粘着性、接着性、付着性、電気絶縁性、耐候性、耐水性、透明性、耐熱老化性、耐油性、射出成形

時の易成形性、耐プレッシャークッカーテストでの結果等に優れている。

本発明のポリエステル（ⅠⅠⅠ）は、必要に応じて、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、帯電防止剤、コロイダルシリカまたはコロイダルアルミナ等の無機質コロイドゾル、シランカップリング剤、着色剤、ワックス剤、防腐剤、消泡剤、可塑剤、滑剤、触媒、粘度調整剤、レベリング剤、ゲル化防止剤、フィラー、溶剤、造膜助剤、分散剤、造粘剤、香料等の慣用の添加剤を加えて使用してもよい。これらの添加剤は、ポリエステル（ⅠⅠⅠ）を製造する際に加えてもよい。

フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、紫外線吸収剤およびヒンダードアミン系光安定剤始剤としては、前記（２）の説明であげたものと同様のものがあげられる。

また、本発明のポリエステル（ⅠⅠⅠ）は、アミノ樹脂（尿素、メラミン、グアナミン等とホルムアルデヒドを反応させて得られる尿素樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂等）と混合させることにより、塗料、コーティング剤、接着剤等に有用な組成物として使用することも可能である。該アミノ樹脂の使用量は、ポリエステル（ⅠⅠⅠ）１００重量部に対して５～６０重量部であるのが好ましい。前記の組成物〔ポリエステル（ⅠⅠⅠ）とアミノ樹脂を含有する組成物〕は、塗料等に使用する場合、必要に応じて、分散剤、湿潤剤、沈降防止剤、色別れ防止剤、皮張り防止剤、帯電防止剤、カビ止め剤、防火剤等をそれぞれ、０．０１～５重量％含有させてもよい。被塗物としては、金属、木材、プラスチック、無機素材、コンクリート、アスファルト等があげられる。前記の組成物は、常温から加熱下での乾燥により硬化させることができる。

### （３－１）エステルアクリレート（ⅠⅤ）

本発明のエステルアクリレート（ⅠⅤ）は、化合物Ａ〔好ましくは、一般式（Ａ）で表される化合物で、Ｘが水素原子であるもの〕またはポリエステル（ⅠⅠⅠ）（好ましくは数平均分子量１００～５０００）とアクリル酸類またはそのエステルあるいはアクリロイルクロライド等とを反応させることにより得ることができる。

アクリル酸類としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸等があげられる。

アクリル酸類のエステルとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル

(メタ) アクリレート、*n*-プロピル (メタ) アクリレート、*n*-ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、2-エトキシエチル (メタ) アクリレート、2-ブトキシエチル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、エチルカルビトール (メタ) アクリレート等があげられる。

アクリロイルクロライドとしては、例えば、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド等があげられる。

原料中、アクリル酸類またはそのエステルあるいはアクリロイルクロライド等の使用量は、化合物Aまたはポリエステル (I I I) に対して、0.9~10当量 (モル比) であるのが好ましく、反応温度は、0~70℃であるのが好ましい。

本発明のエステルアクリレート (I V) は、熱重合 (好ましくは、50~200℃) により、硬化する。

また、本発明のエステルアクリレート (I V) を光または熱ラジカル重合開始剤、必要に応じて、前記 (2-1) の説明であげた光ラジカル重合性モノマー、さらに必要に応じて他の光ラジカル重合性ポリマーまたはオリゴマー等と混合することにより、エステルアクリレート (I V) と光または熱ラジカル重合開始剤を含有する組成物 (以下、組成物Dと表現することもある) が得られるが、組成物Dの調製に際して、これらの成分の添加の順番、混合の方法等は特に限定されるものではない。

組成物Dに使用されるエステルアクリレート (I V) の数平均分子量は、好ましくは200~10000、より好ましくは500~5000である。

光または熱ラジカル重合開始剤としては、前記 (2-1) の説明であげたものと同様のものがあげられる。

光または熱ラジカル重合開始剤の含有量は、前記 (2-1) における含有量と同様である。

組成物Dの硬化条件は、前記 (2-1) における組成物Aの硬化条件と同様の条件である。

本発明のエステルアクリレート (I V) は、必要に応じて、光カチオン重合型のポリマー・オリゴマー・モノマー、光カチオン開始剤、フェノール系酸化防止剤、硫黄

系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、帯電防止剤、コロイダルシリカまたはコロイダルアルミナ等の無機質コロイドゾル、シランカップリング剤、着色剤、ワックス剤、防腐剤、消泡剤、可塑剤、滑剤、触媒、粘度調整剤、レベリング剤、ゲル化防止剤、フィラー、溶剤、造膜助剤、分散剤、造粘剤、香料等の慣用の添加剤を加えて使用してもよい。これらの添加剤は、エステルアクリレート（I V）を製造する際に加えてもよい。

フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、紫外線吸収剤およびヒンダードアミン系光安定剤始剤としては、前記（2）の説明であげたものと同様のものがあげられる。

組成物Dは、50～200℃に加熱する（熱ラジカル重合開始剤を含有する場合）か、または、赤外線、可視光、紫外線、電子線もしくは $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 線等を照射する（光ラジカル重合開始剤を含有する場合）ことにより硬化する。

組成物Dは、コーティング剤、フォトレジスト、ソルダーレジスト等の用途に有用である。

また、組成物Dを硬化して得られる硬化物に含まれるエステルアクリレート（I V）が重合して得られるポリエステルも本発明のポリエステルの概念に含まれる。

#### （4）アルケニルエーテル（V）

本発明のアルケニルエーテル（V）は、例えば、化合物Aとアルケニルエーテルモノマーとを公知の方法 [Tetrahedron, 28, 233-238 (1972)] またはその方法に準じて、エーテル交換反応に付すこと等により得ることができる。

アルケニルエーテルモノマーとしては、前記（1）の説明であげたものと同様のものがあげられる。

原料中のヒドロキシル基のモル数に対するアルケニルエーテルモノマーのモル数の比は、1～50であるのが好ましい。

本発明のアルケニルエーテル（V）の製造の際は、必要に応じて、触媒を使用してもよく、パラジウムを含有する触媒が好ましい。

パラジウムを含有する触媒としては、例えば、塩化パラジウム、酢酸パラジウム、硝酸パラジウム、酸化パラジウム、パラジウム錯体等があげられ、中でも、パラジウム錯体が好ましい。パラジウム錯体としては、例えば、ビス（アセトニトリル）ジ



クロロパラジウム、ビス(ベンゾニトリル)ジクロロパラジウム、ジアセト(1, 10-フェナントロリン)パラジウム、ジアセト(2, 2'-ビピリジン)パラジウム、ジアセト(エチレンジアミン)パラジウム、ジアセト(2, 4-ペンタンジアミン)パラジウム、ジアセト(1, 2-シクロヘキサレンジアミン)パラジウム、ジクロロ(1, 10-フェナントロリン)パラジウム、ジクロロ(2, 2'-ビピリジン)パラジウム、ジクロロ(エチレンジアミン)パラジウム、ジクロロ(2, 4-ペンタンジアミン)パラジウム、ジクロロ(1, 2-シクロヘキサレンジアミン)パラジウム等があげられる。これらパラジウム錯体は、例えば、塩化パラジウム等のパラジウム化合物と1, 10-フェナントロリン等の配位子により、反応系中で生成させるものであってもよい。

パラジウムを含有する触媒の添加量は、アルケニルエーテルモノマー1モルに対して0.0001~0.2モルであるのが好ましい。

反応は、溶媒の存在下で行ってもよい。溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ヘプタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒等があげられる。

反応温度は、-40~150℃であるのが好ましい。

アルケニルエーテル(V)を加熱または光照射により酸を発生する重合開始剤、必要に応じて、前記(2-2)の説明であげた光カチオン重合性モノマー、さらに必要に応じて他の光カチオン重合性ポリマーまたはオリゴマー等と混合することにより、アルケニルエーテル(V)と加熱または光照射により酸を発生する重合開始剤を含有する組成物(以下、これらの組成物を組成物Eと表現することもある)が得られるが、組成物Eの調製に際して、これらの成分の添加の順番、混合の方法等は特に限定されるものではない。

組成物Eに使用されるアルケニルエーテル(V)の数平均分子量は、好ましくは200~10000、より好ましくは500~5000である。

加熱または光照射により酸を発生する重合開始剤としては、前記(2-2)の説明

であげたものと同様のものがあげられる。

加熱または光照射により酸を発生する重合開始剤の含有量は、前記(2-2)における含有量と同様である。

組成物Eの硬化条件は、前記(2-2)における組成物Bの硬化条件と同様である。

本発明のアルケニルエーテル(V)とマレイミド基を有する化合物とを混合することにより、アルケニルエーテル(V)とマレイミド基を有する化合物を含有する組成物(以下、組成物Fと表現することもある)が得られるが、組成物Fの調製に際して、これらの成分の添加の順番、混合の方法等は特に限定されるものではない。

組成物Fに使用されるアルケニルエーテル(V)の数平均分子量は、好ましくは200~10000であり、より好ましくは500~5000である。

マレイミド基を有する化合物としては、前記(2-2)の説明であげたものと同様のものがあげられる。

組成物Fにおいて、アルケニルエーテル(V)のモル数に対するマレイミド基のモル数の比は、0.001~3.0が好ましく、0.5~1.5がより好ましい。

組成物Fは、赤外線、可視光、紫外線、電子線または $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 線等を照射することにより硬化する。この際、組成物Fは、光ラジカル重合開始剤と混合してもよい。また、組成物Fは、熱ラジカル重合開始剤と混合し、50~200℃に加熱することによっても硬化する。

光ラジカル重合開始剤および熱ラジカル重合開始剤としては、それぞれ前記(2-1)の説明であげたものと同様のものがあげられる。

本発明のアルケニルエーテル(V)は、必要に応じて、光ラジカル重合型のポリマー・オリゴマー・モノマー、光ラジカル開始剤、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、帯電防止剤、コロイダルシリカ又はコロイダルアルミナ等の無機質コロイドゾル、シランカップリング剤、着色剤、ワックス剤、防腐剤、消泡剤、可塑剤、滑剤、触媒、粘度調整剤、レベリング剤、ゲル化防止剤、フィラー、溶剤、造膜助剤、分散剤、造粘剤、香料等の慣用の添加剤を加えて使用してもよい。これらの添加剤は、アルケニルエーテル(V)を製造する際に加えてもよい。

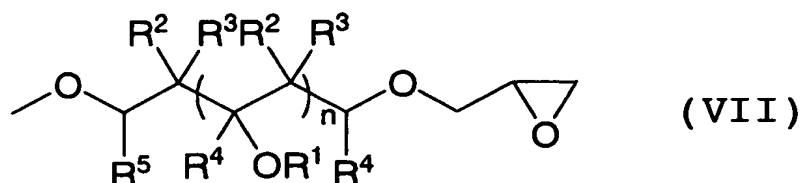
フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、紫外線吸収剤お

よびヒンダードアミン系光安定剤始剤としては、前記(2)の説明であげたものと同様のものがあげられる。

組成物EおよびFは、コーティング剤、フォトレジスト、ソルダーレジスト等の用途に有用である。

#### (5) エポキシ樹脂、エポキシアクリレート

一般式(VII)



(式中、 $n$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ はそれぞれ前記と同義である)で表される構造単位を有するエポキシ樹脂は、化合物Aとエピクロロヒドリンを公知の方法で反応させることにより得ることができる。以下、該エポキシ樹脂をエポキシ樹脂(VII)と表現することもある。

エポキシ樹脂(VII)を加熱または光照射により酸を発生する重合開始剤、必要に応じて、前記(2-2)の説明であげた光カチオン重合性モノマー、さらに必要に応じて他の光カチオン重合性ポリマーまたはオリゴマー等と混合することにより、エポキシ樹脂(VII)と加熱または光照射により酸を発生する重合開始剤を含有する組成物(以下、組成物Gと表現することもある)が得られるが、組成物Gの調製に際して、これらの成分の添加の順番、混合の方法等は特に限定されるものではない。

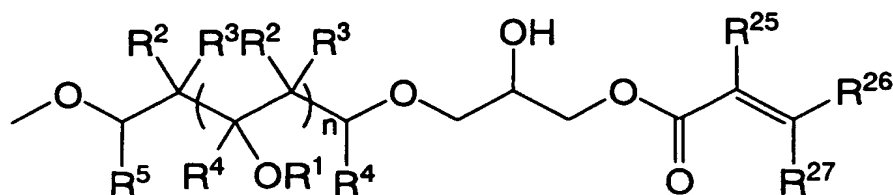
組成物Gに使用されるエポキシ樹脂(VII)の数平均分子量は、好ましくは200~10000であり、より好ましくは500~5000である。

加熱または光照射により酸を発生する重合開始剤としては、前記(2-2)の説明であげたものと同様のものがあげられる。

加熱または光照射により酸を発生する重合開始剤の含有量は、前記(2-2)における含有量と同様である。

組成物Gの硬化条件は、前記(2-2)における組成物Bの硬化条件と同様である。

また、エポキシ樹脂(VII)を、2-エチルイミダゾール、トリエチルベンジルアンモニウム等の存在下、アクリル酸類と好ましくは、50~130℃で反応させることにより、一般式(VIII)



(VIII)

(式中、 $n$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ はそれぞれ前記と同義であり、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ および $R^{27}$ は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す)で表される構造単位を含むエポキシアクリレートを得ることができる。ここで、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールおよび置換もしくは非置換のアラルキルとしては、それぞれ前記と同様のものがあげられる。

以下、一般式(VIII)で表される構造単位を含むエポキシアクリレートをエポキシアクリレート(VIII)と表現することもある。

アクリル酸類としては、前記(3-1)の説明であげたものと同様のものがあげられる。

原料中、アクリル酸類の使用量は、エポキシ樹脂(VII)に対して、0.9~10当量(モル比)であるのが好ましく、反応温度は、0~70℃であるのが好ましい。

エポキシアクリレート(VIII)を光または熱ラジカル重合開始剤と混合することにより、エポキシアクリレート(VIII)と光または熱ラジカル重合開始剤を含有する組成物(以下、組成物Hと表現することもある)が得られるが、組成物Hの調製に際して、これらの成分の添加の順番、混合の方法等は特に限定されるものではない。

組成物Hに使用されるエポキシアクリレート(VIII)の数平均分子量は、好ましくは200~10000、より好ましくは500~5000である。

光または熱ラジカル重合開始剤としては、前記(2-1)の説明であげたものと同様のものがあげられる。

また、エポキシアクリレート(VIII)は、必要に応じて、光カチオン重合型のポリマー・オリゴマー・モノマー、光カチオン開始剤、フェノール系酸化防止剤、硫

黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、帯電防止剤、コロイダルシリカ又はコロイダルアルミナ等の無機質コロイドゾル、シランカップリング剤、着色剤、ワックス剤、防腐剤、消泡剤、可塑剤、滑剤、触媒、粘度調整剤、レベリング剤、ゲル化防止剤、フィラー、溶剤、造膜助剤、分散剤、造粘剤、香料等の慣用の添加剤を加えて使用してもよい。これらの添加剤は、エポキシアクリレート（V I I I）を製造する際に加えてもよい。

フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、紫外線吸収剤およびヒンダードアミン系光安定剤始剤としては、前記（２）の説明であげたものと同様のものがあげられる。

組成物Hは、50～200℃に加熱する（熱ラジカル重合開始剤を含有する場合）か、または、赤外線、可視光、紫外線、電子線もしくは $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 線等を照射する（光ラジカル重合開始剤を含有する場合）ことにより硬化する。

組成物Hは、コーティング剤、フォトレジスト、ソルダーレジスト等の用途に有用である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に実施例、比較例および参考例を示し、本発明をさらに詳しく説明する。

参考例 1 両末端にヒドロキシル基を有するポリエチルビニルエーテルa（化合物Aにおいて、 $R^1$ がエチルであり、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ およびXが水素原子である化合物）

1 L ガラス製フラスコに、オルトギ酸エチル 28.9 g、トルエン 250 g および三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体 0.13 g を加えた。この溶液を 20℃ で攪拌しながら、エチルビニルエーテル 361 g を添加した。エチルビニルエーテルの添加により重合が開始した。添加終了後、反応液を、水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水で洗浄後、溶媒を留去し、両末端にアセタールを有するポリエチルビニルエーテル 370 g（収率 94.9%）を得た。2 L ガラス製フラスコに、得られた両末端にアセタールを有するポリエチルビニルエーテル 360 g、酢酸 430 g および水 250 g を加えて 60℃ で 3 時間攪拌した。反応液を飽和重曹水で中和し、酢酸エチルで抽出した後、酢酸エチルを留去し、両末端にホルミル基を有するポリエチルビニルエーテル 320 g を得た。1 L SUS 製オートクレーブに、得られた両末端にホルミル基を

有するポリエチルビニルエーテル 130 g、エタノール 420 g およびラネーニッケル 19.5 g を加え、水素 (1961 kPa) を導入した。オートクレーブを 80℃ に加熱し、4 時間攪拌した。反応後、ラネーニッケルを濾別した後、溶媒を留去し、両末端にヒドロキシル基を有するポリエチルビニルエーテル a 114 g を得た。

得られた両末端にヒドロキシル基を有するポリエチルビニルエーテル a の分子特性を第 1 表に示す。両末端にヒドロキシル基を有するポリエチルビニルエーテルの数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した。

(GPC 分析条件)

カラム: TSK gel SuperHM-L、TSK gel SuperHM-M、TSK gel SuperHM-N (東ソー (株) 製) を直列に接続した。

移動相: テトラヒドロフラン (流速 1 ml/分)

カラムオープン: 40℃

検出器: RI [RI-8000 (東ソー (株) 製)]

第 1 表

両末端にヒドロキシル基を有するポリエチルビニルエーテル	水酸基価 (mg KOH/g)	水分 (ppm)	数平均分子量
a	62.6	82	1,915

参考例 2 両末端にヒドロキシル基を有するポリイソブチルビニルエーテル b (化合物 A において、R<sup>1</sup> がイソブチルであり、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> が水素原子である化合物)

1 L ガラス製フラスコに、オルトギ酸エチル 25.3 g、トルエン 250 g および三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体 0.13 g を加えた。この溶液を 20℃ で攪拌しながら、イソブチルビニルエーテル 344 g を添加した。イソブチルビニルエーテルの添加により重合が開始した。添加終了後、反応液を、水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水で洗浄後、溶媒を留去し、両末端にアセタールを有するポリイソブチルビニルエーテル 355 g を得た。2 L ガラス製フラスコに、得られた両末端にアセタールを有するポリイソブチルビニルエーテル 350 g、酢酸 420 g および水 245 g を加えて 60℃ で 3 時間攪拌した。反応液を飽和重曹水で中和し、酢酸エチルで抽出した後、酢酸エチルを留去し、両末端にホルミル基を有するポリイソブチルビニルエーテ

ル 310 g を得た。1 L SUS 製オートクレーブに、得られた両末端にホルミル基を有するポリイソブチルビニルエーテル 130 g、エタノール 420 g およびラネーニッケル 19.5 g を加え、水素 (1961 kPa) を導入した。オートクレーブを 80℃ に加熱し、4 時間攪拌した。反応後、ラネーニッケルを濾別した後、溶媒を留去し、両末端にヒドロキシル基を有するポリイソブチルビニルエーテル b 111 g を得た。

得られた両末端にヒドロキシル基を有するポリイソブチルビニルエーテル b の分子特性を第 2 表に示す。数平均分子量および分子量分布は参考例 1 記載の GPC 測定条件下で測定した。

第 2 表

両末端にヒドロキシル基を有するポリイソブチルビニルエーテル	水酸基価 (mg KOH/g)	水分 (ppm)	数平均分子量	分子量分布 Mw/Mn
b	58.2	75	2,250	1.23

#### 実施例 1 ポリウレタンの製造

参考例 1 で得た両末端にヒドロキシル基を有するポリエチルビニルエーテル a を用い、第 3 表に示す配合組成で、ワンショット法 (予熱温度: 120℃、反応時間: 6 分、熟成温度: 80℃、熟成時間: 72 時間) によりポリウレタン 1 を製造した。

第 3 表

ポリウレタン	両末端にヒドロキシル基を有するポリビニルエーテル (g)	ジフェニルメタンジイソシアネート (g)	1,4-ブタンジオール (g)
1	a: 72.2	19.3	3.5

ポリウレタン 1 の重量平均分子量を第 5 表に示す。重量平均分子量は GPC により測定した。GPC 分析条件は、前記と同様である。以下の実施例のポリウレタンについても、同様の GPC 条件で、その重量平均分子量を測定した。

#### 実施例 2、3 ポリウレタンの製造

配合組成を第 4 表のポリウレタン 2、3 の組成に変更する以外は、実施例 1 と同様にしてポリウレタン 2、3 を合成した。

第4表

ポリウレタン	両末端にヒドロキシル基を有するポリビニルエーテル (g)	ジフェニルメタンジイソシアネート (g)	1, 4-ブタンジオール (g)
2	a : 86.9	49.7	13.4
3	b : 76.1	20.2	3.6

ポリウレタン2、3の重量平均分子量を第5表に示す。

第5表

ポリウレタン	重量平均分子量
1	39,700
2	50,200
3	51,300

#### 比較例1 ポリウレタンの製造

ポリブタジエンポリオール〔日本曹達（株）製、品名：G-2000、水酸基価：52.2mg KOH/g、数平均分子量：1900〕を用い、第6表に示す配合組成で、実施例1と同様にしてポリウレタン4を製造した。ポリブタジエンポリオールと1, 4-ブタンジオールは120℃で相溶せず、白濁状態となった。

第6表

ポリウレタン	ポリブタジエンポリオール (g)	ジフェニルメタンジイソシアネート (g)	1, 4-ブタンジオール (g)
4	110.4	52.1	14.1

得られたポリウレタン4の重量平均分子量を第7表に示す。

第7表

ポリウレタン	重量平均分子量
4	98,000

#### 試験例1 機械的強度、透明性、溶媒溶解性

実施例1～3、比較例1で製造したポリウレタン（ポリウレタン1～4）を用い、下記条件でプレス成形により厚さ300ミクロンのフィルムを作成した。得られたフィルムの機械的強度を以下のようにして測定した。

予熱条件：金型中で160℃（ポリウレタン1）、180℃（ポリウレタン2）、8



0℃（ポリウレタン3）、180℃（ポリウレタン4）で5分間予熱した。  
 熱プレス条件：160℃（ポリウレタン1）、180℃（ポリウレタン2）、80℃（ポリウレタン3）、180℃（ポリウレタン4）で、14710kPa、120秒間、2942kPa、30秒間加圧し、続いて20℃で、6864kPa、120秒間加圧した。

また、上記のポリウレタンフィルムについて、JIS K-7311に従って23℃で引っ張り試験を行った。

これらの測定結果、フィルムの外観、THF（テトラヒドロフラン）に対する溶解性を第8表に示す。

第8表

ポリウレタン	硬度 (JIS A)	100%モジュラス (MPa)	最大点強度 (MPa)	破断強度 (MPa)	破断伸度 (%)	透明性	THF溶解性
1	65	1.6	2.9	1.4	1500	○	○
2	84	8.3	9.5	9.3	230	△～○	○
3	66	1.7	2.7		1600	△～○	○
4	52	0.9	1.1	0.7	460	×	×

第8表中の透明性、THF溶解性（サンプル0.2gをTHF99.8gに溶解させた）を、以下のように評価した。

透明性：○透明である、△ややにごりがある、×透明でない

THF溶解性：○不溶物なし、×不溶物あり

本発明のポリウレタン1～3は、ポリウレタン4と比較して、優れた破断強度、透明性、溶媒溶解性を示した。

#### 実施例4 ウレタンアクリレートの製造

1Lガラス製フラスコに、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート358.4g、参考例1で得た両末端にヒドロキシル基を有するポリエチルビニルエーテルa 383g（0.2モル）および4,4'-ジイソシアネートジシクロヘキシルメタン104.8g（0.4モル）を仕込んだ。窒素気流雰囲気下にて攪拌しつつ70℃まで加熱し、70℃を保ったまま2時間反応を続けた。いったん反応混合物を室温まで冷却し、2-ヒドロキシエチルアクリレート46.4g（0.4モル）を加え、80℃に加熱して2時間反応させた。反応生成物のIRスペクトルを測定した結

果、イソシアネート基の吸収は検知されなかった。また、この反応生成物の固形分は 59 重量%であった。

#### 実施例 5 ポリウレタンの製造

ポリオキシプロピレングリコール〔三洋化成工業(株)製、品名：PP-2000、水酸基価：55.5 mg KOH/g、数平均分子量：2000〕および参考例 1 で得た両末端にヒドロキシル基を有するポリエチルビニルエーテル a を用い、第 9 表に示す配合組成で、実施例 1 と同様にしてポリウレタン 5 を製造した。

第 9 表

ポリウレタン	ポリオキシプロピレングリコール (g)	両末端にヒドロキシル基を有するポリビニルエーテル (g)	ジフェニルメタンジイソシアネート (g)	1,4-ブタンジオール (g)
5	66.4	a : 28.5	49.7	13.4

得られたポリウレタン 5 の重量平均分子量を第 10 表に示す。

第 10 表

ポリウレタン	重量平均分子量
5	128,000

#### 比較例 2 ポリウレタンの製造

ポリオキシプロピレングリコール〔三洋化成工業(株)製、品名：PP-2000、水酸基価：55.5 mg KOH/g、数平均分子量：2000〕を用い、第 11 表に示す配合組成で、実施例 1 と同様にしてポリウレタン 6 を製造した。

第 11 表

ポリウレタン	ポリオキシプロピレングリコール (g)	ジフェニルメタンジイソシアネート (g)	1,4-ブタンジオール (g)
6	122.5	61.0	16.5

得られたポリウレタン 6 の重量平均分子量を第 12 表に示す。

第 12 表

ポリウレタン	重量平均分子量
6	121,000

比較例 3 ポリウレタンの製造

1, 4-ブタンジオールおよびアジピン酸からなるポリエステルポリオール〔旭電化工業（株）製、品名：F 9-30、水酸基価：55.3 mg KOH/g、数平均分子量：2000〕を用い、第13表に示す配合組成で、実施例1と同様にしてポリウレタン7を製造した。

第13表

ポリウレタン	ポリエステル ポリオール (g)	ジフェニルメ タンジイソシ アネート (g)	1, 4-ブタン ジオール (g)
7	122.8	60.5	16.7

得られたポリウレタン7の重量平均分子量を第14表に示す。

第14表

ポリウレタン	重量平均分子量
7	93,000

試験例 2 耐水性

以上のようにして得たポリウレタン1～3および5～7の耐水性を以下のようにして評価した。

試験例1と同様な方法で得たポリウレタンフィルムを100℃の水に浸漬し、重量平均分子量の保持率の経時変化を測定した。重量平均分子量は、実施例1と同様の方法で測定した。その測定結果を第15表に示す。

第15表

ポリウレタン	重量平均分子量保持率 (%)	
	7日後	14日後
1	86	82
2	79	82
3	90	85
5	75	60
6	34	26
7	23	7

本発明のポリウレタン1～3および5はポリウレタン6、7と比較して、優れた耐水性を示した。

試験例 3 耐熱老化性

以上のようにして得たポリウレタン 1～3、5 および 6 の耐熱老化性を以下のようにして評価した。

試験例 1 と同様な方法で得たポリウレタンフィルムを 125℃のオープンに入れ、重量平均分子量の保持率の経時変化を測定した。重量平均分子量は、実施例 1 と同様の方法で測定した。その測定結果を第 16 表に示す。

第 16 表

ポリウレタン	7日後 重量平均分子量保持率 (%)
1	108
2	103
3	111
5	108
6	67

本発明のポリウレタン 1～3 および 5 はポリウレタン 6 と比較して、優れた耐熱老化性を示した。

試験例 4 電気的特性

以上のようにして得たポリウレタン 2、3、6 および 7 の電気的特性を以下のようにして評価した。

試験例 1 と同様な方法で得たポリウレタンフィルムについて、JISK 6911 に従って体積抵抗率を測定した。その測定結果を第 17 表に示す。

第 17 表

ポリウレタン	体積抵抗率( $\Omega \text{ cm}$ )
2	$3.7 \times 10^{15}$
3	$8.1 \times 10^{15}$
6	$1.0 \times 10^{13}$
7	$4.9 \times 10^{14}$

本発明のポリウレタン 2、3 は、ポリウレタン 6、7 と比較して、優れた電気絶縁性を示した。

実施例 6 水性ポリウレタン樹脂の製造

1 L ガラス製フラスコに、参考例 1 で得た両末端にヒドロキシル基を有するポリエチルビニルエーテル a を 153 g (0.08 モル)、ジメチロールブタン酸 (DMB

A) を 16.9 g (0.11 モル) 仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら 80℃ に昇温した。フラスコ内に窒素を供給すると同時に真空ポンプを用いて排気を行いながら、さらに 30 分間攪拌を続けた。真空ポンプによる排気を停止した後に、フラスコ内温度を 60℃ に下げ、アセトン 60 g を加えた。再び 80℃ に昇温した後、イソホロンジイソシアネート (IPDI) 117.8 g (0.53 モル) を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、フラスコ内温度を 80℃ に保持し、反応液中のイソシアネート基の反応率が 95% 以上になるまで攪拌を続けた。その後、反応物を 60℃ まで冷却し、トリエチルアミン 11.6 g (0.11 モル) を添加してウレタンプレポリマー中のカルボキシル基を中和し、ウレタンプレポリマーを得た。

得られたウレタンプレポリマーにホモキサーで 3000~4000 rpm で攪拌しながら蒸留水 480 g を少しずつ加え、ウレタンプレポリマーの水性分散体を得た。ホモキサーによる攪拌を継続しながら、この水性分散体にエチレンジアミン (EDA) 19.9 g (0.33 モル) を加え目的の水性ポリウレタン樹脂 1 を得た。

#### 実施例 7 水性ポリウレタン樹脂の製造

参考例 1 で得た両末端にヒドロキシル基を有するポリエチルビニルエーテル a に代えて参考例 2 で得た両末端にヒドロキシル基を有するポリイソブチルビニルエーテル b 180 g (0.08 モル) を用いた以外は実施例 6 と同様にして水性ポリウレタン樹脂 2 を得た。

#### 比較例 4 水性ポリウレタン樹脂の製造

参考例 1 で得た両末端にヒドロキシル基を有するポリエチルビニルエーテル a に代えてポリオキシプロピレングリコール [三洋化成工業 (株) 製、品名: PP-2000、水酸基価: 55.5 mg KOH/g、数平均分子量: 2000] 161 g (0.08 モル) を用いた以外は実施例 6 と同様にして水性ポリウレタン樹脂 3 を得た。

#### 比較例 5 水性ポリウレタン樹脂の製造

参考例 1 で得た両末端にヒドロキシル基を有するポリエチルビニルエーテル a に代えて 1, 4-ブタンジオールおよびアジピン酸からなるポリエステルポリオール [旭電化工業 (株) 製、品名: F9-30、水酸基価: 55.3 mg KOH/g、数平均分子量: 2000] 162 g (0.08 モル) を用いた以外は実施例 6 と同様にして水性ポリウレタン樹脂 4 を得た。

試験例 5 耐水性

以上のようにして得た水性ポリウレタン樹脂 1～4 から得られるフィルムの耐水性を以下のようにして評価した。

試験例 1 と同様な方法で得たポリウレタンフィルムを 100℃の水に 7 日間、浸漬し、重量平均分子量を測定し、その測定結果から重量平均分子量の保持率（試験後／試験前の重量平均分子量×100）を求めた。該保持率の結果を第 18 表に示す。

第 18 表

水性ポリウレタン樹脂	重量平均分子量保持率 (%)
1	75
2	86
3	31
4	18

本発明の水性ポリウレタン樹脂 1 および 2 は、水性ポリウレタン樹脂 3 および 4 と比較して、優れた耐水性を示した。

実施例 8 ウレタンアクリレートの製造

参考例 1 で得た両末端にヒドロキシル基を有するポリエチルビニルエーテル a に代えて参考例 2 で得た両末端にヒドロキシル基を有するポリイソブチルビニルエーテル b 450 g (0.2 モル) を用いる以外は実施例 4 と同様にしてウレタンアクリレートを得た。

比較例 6 ウレタンアクリレートの製造

参考例 1 で得た両末端にヒドロキシル基を有するポリエチルビニルエーテル a に代えてポリオキシプロピレングリコール [三洋化成工業 (株) 製、品名：PP-2000、水酸基価：55.5 mg KOH/g、数平均分子量：2000] 404 g (0.2 モル) を用いた以外は実施例 4 と同様にしてウレタンアクリレートを得た。

比較例 7 ウレタンアクリレートの製造

参考例 1 で得た両末端にヒドロキシル基を有するポリエチルビニルエーテル a に代えて 1, 4-ブタンジオールおよびアジピン酸からなるポリエステルポリオール [旭電化工業 (株) 製、品名：F9-30、水酸基価：55.3 mg KOH/g、数平均分子量：2000] 406 g (0.2 モル) を用いた以外は実施例 4 と同様にし

てウレタンアクリレートを得た。

#### 試験例 6 機械的強度、耐水性および付着性

実施例 4、8、比較例 6、7 で得たウレタンアクリレートの各 60 重量% THF 溶液に、ウレタンアクリレート 100 重量部に対して IRGACURE 184 (チバスペシャリティケミカルズ製) 2.0 重量部、IRGACURE 819 (チバスペシャリティケミカルズ製) 0.5 重量部および IRGANOX 1035 (チバスペシャリティケミカルズ製) 0.3 重量部を溶解させ、次いで 0.27 mm のアプリーケーターを用いてガラス板上に塗布した。60℃オープンで一晩真空乾燥後、23℃/湿度 50% で一晩乾燥させた。その後、以下の条件で硬化させた。

硬化装置：アイグラフィックス社製紫外線硬化装置

ランプ：メタルハライドランプ (光路長 25 cm) および高圧水銀ランプ (光路長 25 cm)

強度：80 W/cm

コンベアー速度：4.6 m/分

照射距離：50 cm

得られた硬化フィルムの機械的強度および耐水性を評価した。機械的強度は引張り試験により評価し、耐水性は、硬化フィルムを 100℃の水に 7 日または 14 日間、浸漬し、引張り試験における最大点強度の保持率 (試験後/試験前の最大点強度 × 100) の経時変化により評価した。引張り試験は JIS K-7113 に従って行った。

また、実施例 4 で得たウレタンアクリレートの 60 重量% THF 溶液を日本テストパネル大阪 (株) 製標準試験板 ABS (アクリロニトリルブタジエンスチレン)、PS (ポリスチレン) および PC (ポリカーボネート) に塗布し、上記と同条件で乾燥、硬化させた。得られた塗膜の付着性を下記の試験法を用いて評価した。

付着性試験法：JIS K 5400 に規定される基盤目テープ法を実施した。塗膜に基盤目の切込みを 1 mm 間隔で入れ、その後セロハンテープで剥離した。結果を 100 個のます目の内、剥離せずに残ったます目の数を評価点として表す。

以上の測定結果を第 19 表および第 19-2 表に示す。

第 19 表

ウレタンアクリレート	引張り弾性率 (MPa)	最大点強度保持率 (%)	
		7 日後	14 日後
実施例 4	2.3	86	83
実施例 8	2.0	90	87
比較例 6	4.6	45	38
比較例 7	5.1	36	20

第 19-2 表

標準試験板	付着性
ABS	93/100
PS	98/100
PC	97/100

実施例 4 および 8 で得たウレタンアクリレートを硬化させて得られる硬化物は、比較例 6 および 7 で得たウレタンアクリレートを硬化させて得られる硬化物と比較して、優れた機械的強度および耐水性を示した。

また、実施例 4 で得たウレタンアクリレートを硬化させて得られる硬化物は、ABS、PS および PC 標準試験板に対して優れた付着性を示した。

#### 実施例 9 ウレタンアルケニルエーテルの製造

500 mL のガラス製フラスコに、2,4-トリレンジイソシアネート 43.0 g (0.25 モル)、参考例 1 で得た両末端にヒドロキシル基を有するポリエチルビニルエーテル a 287.3 g (0.15 モル) およびジラウリル酸ジ n-ブチルスズ 0.23 g (0.36 ミリモル) を仕込み、窒素気流雰囲気下にて攪拌しつつ 80℃ まで加熱し、1 時間反応させた。いったん反応混合物を 60℃ まで冷却し、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル 18.5 g (0.2 モル) を加え、70℃ で 1 時間反応させた。この反応生成物の IR スペクトルを測定した結果、イソシアネート基の吸収は検知されなかった。

#### 実施例 10 ウレタンアルケニルエーテルの製造

参考例 1 で得た両末端にヒドロキシル基を有するポリエチルビニルエーテル a に代えて参考例 2 で得た両末端にヒドロキシル基を有するポリイソブチルビニルエーテル b 337.5 g (0.15 モル) を用いる以外は実施例 9 と同様にしてウレタンアルケニルエーテルを得た。



比較例 8 ウレタンアルケニルエーテルの製造

参考例 1 で得た両末端にヒドロキシル基を有するポリエチルビニルエーテル a に代えてポリオキシプロピレングリコール [三洋化成工業 (株) 製、品名: PP-2000、水酸基価: 55.5 mg KOH/g、数平均分子量: 2000] 303 g (0.15 モル) を用いる以外は実施例 9 と同様にしてウレタンアルケニルエーテルを得た。

試験例 7 機械的強度、および耐水性等

実施例 9、10 および比較例 8 で得たウレタンアルケニルエーテルを以下の条件で硬化させ、得られたフィルムの機械的強度を測定した。

ウレタンアルケニルエーテルの THF 溶液 (固形分 60%) を調製し、ウレタンアルケニルエーテル 100 重量部に対してオプトマー SP-170 (旭電化製) 2.5 重量部を溶解させ、次いで 0.254 mm のアプリケーターを用いてガラス板上に塗布した。60℃ オープンで一晩真空乾燥後、以下の条件で硬化するまで紫外線を照射した。

硬化装置: アイグラフィックス社製紫外線硬化装置

ランプ: メタルハライドランプ (光路長 25 cm) および高圧水銀ランプ (光路長 25 cm)

強度: 160 W/cm

コンベアー速度: 4.6 m/分

照射距離: 20 cm

得られた 50 μm の硬化フィルムについて、JIS K-7113 に準じて 23℃ で引張り試験を行った。また、得られた硬化フィルムを 90℃/湿度 95% の恒温恒湿槽中に 7 日間および 14 日間保持し、最大点強度の保持率の経時変化を測定し、耐湿熱性 (耐侯性および耐水性) を評価した。

以上の測定結果を第 20 表および第 20-2 表に示す。

第 20 表

ウレタンアルケニルエーテル	100% モジュラス (MPa)	最大点強度 (MPa)	破断強度 (MPa)	破断伸度 (%)	引張り 弾性率 (MPa)
実施例 9	1.1	1.9	1.9	110	2.0
実施例 10	1.1	1.8	1.8	120	1.9
比較例 8	2.3	2.9	2.9	170	3.4

第20-2表

ウレタンアルケニルエーテル	最大点強度保持率 (%)	
	7日後	14日後
実施例9	93	90
実施例10	95	89
比較例8	52	45

実施例9および実施例10で得たウレタンアクリレートを硬化させて得られる硬化物は比較例8で得たウレタンアルケニルエーテルを硬化させて得られる硬化物と比較して、弾性率が低く柔軟であることに加えて、優れた耐湿熱性（耐候性および耐水性）を示した。

#### 実施例11 ウレタンアルケニルエーテルおよびマレイミド基を有する化合物を含有する組成物の硬化

ウレタンアルケニルエーテルのモル数に対するマレイミド基のモル数の比が1.0となるように実施例9で得たウレタンアルケニルエーテルおよび4,4'-ビスマレイミドジフェニルメタンを混合し、混合物100重量部に対してIRGACURE184（チバスベシャリティケミカルズ製）2.0重量部およびIRGACURE819（チバスベシャリティケミカルズ製）0.5重量を加え、次いでTHFを加えて40重量%溶液を調製した。0.254mmのアプリーターを用いてガラス板上に塗布し、60℃オーブンで一晩真空乾燥後、試験例7と同じ条件で紫外線を照射し、硬化フィルムを得た。

#### 比較例9 ウレタンアルケニルエーテルおよびマレイミド基を有する化合物を含有する組成物の硬化

実施例9で得たウレタンアルケニルエーテルに代えて比較例8で得たウレタンアルケニルエーテルを用いる以外は実施例11と同様にして硬化フィルムを得た。

#### 試験例8 耐水性

実施例11および比較例9で得られた硬化フィルムを用いて、耐水性を評価した。耐水性試験は試験例7と同じ方法で実施した。

その測定結果を第21表に示す。

第 2 1 表

硬化フィルム	最大点強度保持率 (%)	
	7 日後	1 4 日後
実施例 1 1	9 7	9 3
比較例 9	6 8	5 7

実施例 1 1 で得た硬化フィルムは、比較例 9 で得た硬化フィルムと比較して、優れた耐水性を示した。

#### 実施例 1 2 ポリウレタン（塗膜）の製造

ガラス瓶にアクリルポリオールであるアクリディック A-801（固形分 50%、以下 A-801 と略すこともある、大日本インキ化学工業製）を 10.04 g、参考例 1 で得た両末端にヒドロキシル基を有するポリエチルビニルエーテル a（以下 a と略すこともある）を 0.255 g、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体であるスミジュール N-3300（以下 N-3300 と略すこともある、住化バイエルウレタン製）を 0.855 g、キシレン（以下 XY と略すこともある）を 6.35 g、ジブチルスズジラウレート（以下 DBTDL と略すこともある）を 0.002 g 仕込み、室温で 2 分間攪拌した。こうして製造したアクリルウレタン塗料をリン酸亜鉛処理鋼板にアプリケーションナーを用いて塗布し、10 分間放置後、80℃で 20 分間乾燥し、23℃/湿度 50%で一晩放置することにより厚さ約 20 μm のポリウレタン（塗膜）を得た。

#### 実施例 1 3 ポリウレタン（塗膜）の製造

原料組成を第 2 2 表に記載のものにする以外は実施例 1 2 と同様の操作により、ポリウレタン（塗膜）を得た。

#### 比較例 1 0 ～ 1 2 ポリウレタン（塗膜）の製造

原料組成を第 2 2 表に記載の組成にする以外は実施例 1 2 と同様の操作により、ポリウレタン（塗膜）を得た。なお、第 2 2 表中の PTG2000 は、ポリテトラメチルエーテルグリコール（数平均分子量 = 2000）を意味する。

#### 試験例 9 耐溶剤性、耐衝撃性、鉛筆硬度および付着性

実施例 1 2、1 3、比較例 1 0 ～ 1 2 で得られたポリウレタン（塗膜）を用いて耐溶剤性、耐衝撃性、鉛筆硬度および付着性の試験を行った。付着性、鉛筆強度、耐衝撃性および耐溶剤性を、以下のように評価した。

付着性：試験例 6 で記載した付着性試験法と同じ方法で実施した。

鉛筆硬度：J I S K 5 4 0 0 に規定される鉛筆引っかき試験を実施し、塗膜のキズによる評価を行った。結果を、引っかいてもキズがつかない最高の鉛筆の硬度で表す。

耐衝撃性：J I S K 5 4 0 0 に規定されるデュボン式耐衝撃試験（1/2 インチ）を実施し、塗膜の割れおよびはがれによる評価を行った。おもりは、1 0 0 0 g とした。結果を、衝撃を与えても塗膜の割れおよびはがれを生じない最高のおもりの落下高さで表す。

耐溶剤性：塗膜をメチルエチルケトン（M E K）に浸したガーゼで 5 0 0 g 荷重下こすった（ラビングを行った）。結果を、鋼板面が露出するまでの往復ラビング回数により、ランク（◎：1 0 0 回以上、○：5 0 回以上 1 0 0 回未満、×：5 0 回未満）で表す。

以上の試験結果を第 2 2 表に示す。

第 2 2 表

ポリウレタン (塗膜)	原料組成 (g)						耐溶剤 性	耐衝撃性 (c m)	鉛筆硬 度	付着性
	A-801	a	PTG2000	N-3300	DBTDL	XY				
実施例 1 2	10.04	0.255		0.857	0.0018	6.34	◎	30	F	100/100
実施例 1 3	10.02	0.507		0.852	0.0020	6.81	◎	45	F	100/100
比較例 1 0	10.01		0.252	0.862	0.0021	6.36	◎	25	F	100/100
比較例 1 1	10.01		0.504	0.865	0.0017	6.83	◎	35	HB	100/100
比較例 1 2	10.04			0.857	0.0021	5.89	◎	15	F	100/100

本発明の実施例 1 2、1 3 で得られたポリウレタン（塗膜）は、耐溶剤性、鉛筆硬度、付着性において、参考例 1 で得た両末端にヒドロキシル基を有するポリエチルビニルエーテル a を含まない場合と同等でありながら、優れた耐衝撃性を示した。

#### 実施例 1 4 ポリウレタン（塗膜）の製造

ガラス瓶に参考例 1 で得た両末端にヒドロキシル基を有するポリエチルビニルエーテル a（以下 a と略すこともある）を 1 0 . 0 g、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体であるスミジュール N - 3 3 0 0（以下 N - 3 3 0 0 と略すこともある、住化バイエルウレタン製）を 2 . 5 4 g、キシレン（以下 X Y と略すこともある）を 2 3 . 3 g、ジブチルスズジラウレート（以下 D B T D L と略すこともある）を 0 . 0 0 3 g 仕込み、室温で 2 分間攪拌した。こうして製造したアクリルウ

レタン塗料を日本テストパネル大阪（株）製標準試験板P S（ポリスチレン）、アルミニウム、およびガラス板にアブリケーターを用いて塗布し、10分間放置後、80℃で20分間乾燥し、23℃/湿度50%で一晩放置することにより厚さ約20μmのポリウレタン（塗膜）を得た。

#### 実施例 15 ポリウレタン（塗膜）の製造

原料組成を第23表に記載のものにする以外は実施例14と同様の操作により、ポリウレタン（塗膜）を得た。なお、第23表中のPTG2000は、ポリテトラメチレンエーテルグリコール〔保土谷化学工業（株）製、品名：PTG-2000SN、水酸基価：56.3mg KOH/g、数平均分子量：2000〕を、G2000はポリブタジエンポリオール〔日本曹達（株）製、品名：G-2000、水酸基価：52.2mg KOH/g、数平均分子量：1900〕を意味する。

#### 比較例 13～16 ポリウレタン（塗膜）の製造

原料組成を第23表に記載の組成にする以外は実施例14と同様の操作により、ポリウレタン（塗膜）を得た。なお、第23表中のA-801はアクリルポリオールであるアクリディックA-801（固形分50%、以下A-801と略すこともある、大日本インキ化学工業製、水酸基価50.0mg KOH/g、数平均分子量：2200）を、F9-30は1,4-ブタンジオールおよびアジピン酸からなるポリエステルポリオール〔旭電化工業（株）製、品名：F9-30、水酸基価：55.3mg KOH/g、数平均分子量：2000〕を意味する。

#### 試験例 10 付着性

実施例14、15、比較例13～16で得られたポリウレタン（塗膜）を用いて付着性の試験を行った。付着性試験は、試験例6で記載した付着性試験法と同じ方法で実施した。基材として、日本テストパネル大阪（株）製標準試験板P S（ポリスチレン）およびアルミニウムを用いた。

以上の試験結果を第23-2表に示す。

第 2 3 表

ポリウレタン (塗膜)	原料組成 (g)							
	a	PTG2000	G2000	A-801	F9-30	N-3300	DBTDL	XY
実施例 1 4	10.0					2.54	0.003	23.3
実施例 1 5	3.0		7.0			2.01	0.003	22.3
比較例 1 3		10.0				1.93	0.003	22.2
比較例 1 4			10.0			1.79	0.003	21.9
比較例 1 5				20.0		1.71	0.003	11.7
比較例 1 6					10.0	1.89	0.003	22.1

第 2 3 - 2 表

ポリウレタン (塗膜)	付着性	
	ポリスチレン	アルミニウム
実施例 1 4	100/100	100/100
実施例 1 5	100/100	100/100
比較例 1 3	100/100	0/100
比較例 1 4	98/100	37/100
比較例 1 5	7/100	100/100
比較例 1 6	0/100	13/100

本発明の実施例 1 4、1 5 で得られたポリウレタン (塗膜) は、比較例 1 3 ~ 1 6 で得られたポリウレタン (塗膜) に比べ、優れた付着性を示した。

#### 実施例 1 6 ポリウレタン (インク用ウレタン樹脂) の製造

200 mL ガラス製フラスコに、参考例 1 で得た両末端にヒドロキシル基を有するポリエチルビニルエーテル a 72.9 g (0.04 モル)、1, 4-ブタンジオール 1.7 g (0.02 モル) およびイソホロンジイソシアネート 22.3 g (0.1 モル) を仕込んだ。この溶液を窒素雰囲気下で攪拌しながら 100 °C に加熱し、9 時間反応させた後、トルエン 40 mL およびメチルエチルケトン 40 mL を加え、室温まで冷却し、ウレタンプレポリマーを得た。500 mL ガラス製フラスコに、トルエン 52 mL、メチルエチルケトン 52 mL、2-プロパノール 96 mL、イソホロンジアミン 8.5 g (0.05 モル) およびジブチルアミン 0.65 g (0.005 モル) を仕込み、室温で攪拌しながら、得られたウレタンプレポリマーを添加した。この溶

液を50℃に加熱し、4時間反応させ、目的のポリウレタンを得た。得られたポリウレタンの重量平均分子量は9,000、固形分は32重量%であった。

#### 比較例17 ポリウレタン（インク用ウレタン樹脂）の製造

参考例1で得た両末端にヒドロキシル基を有するポリエチルビニルエーテルaに代えてポリ（3-メチル-1,5-ペンタンアジペート）ジオール〔クラボールP2010、（株）クラレ製、水酸基価：57.8mg KOH/g、数平均分子量：1940〕77.6g（0.04モル）を用いた以外は実施例16と同様にしてポリウレタンを得た。得られたポリウレタンの重量平均分子量は13,000、固形分は34重量%であった。

#### 試験例11 付着性

実施例16、比較例17で得られたポリウレタンを、アプリケーターを用いて日本テストパネル大阪（株）製標準試験板PS（ポリスチレン）、FRP（ガラス繊維強化プラスチック）、アルミニウム、リン酸亜鉛処理鋼板、PP〔ポリプロピレン、コロナ放電処理、濡れ指数：40mN/m（JISK6768）〕およびガラスに塗布し、80℃で30分間乾燥することにより、それぞれ厚さ約30μmの塗膜を得た。試験例6と同じ方法により、得られた塗膜を用いて付着性の試験を行った。試験結果を第24表に示す。

第24表

標準試験板	付着性	
	実施例16	比較例17
PS	100/100	45/100
FRP	95/100	25/100
アルミニウム	100/100	72/100
リン酸亜鉛処理鋼板	100/100	26/100
PP	100/100	21/100
ガラス	100/100	85/100

実施例16で得たポリウレタンより得られた塗膜は、比較例17で得たポリウレタンより得られた塗膜と比較して、優れた付着性を示した。

#### 実施例17 エステルアクリレート of 製造

ディーンスタークトラップを装備した300mLガラス製フラスコに、参考例1で得た両末端にヒドロキシル基を有するポリエチルビニルエーテルa 99.5g（0.

0.5モル)、トルエン50g、ヒドロキノン0.6g(0.005モル)およびp-トルエンスルホン酸一水和物0.6g(0.003モル)を仕込み、100℃に加熱した。アクリル酸24.1g(0.3モル)を20分間かけて滴下し、還流下、生成する水を留去しながら15時間反応させた。反応液を冷却後、トルエン210gを加えた有機層を、5重量%水酸化ナトリウム水溶液および水165gで3回洗浄した。有機層にp-メトキシフェノール0.6gを加え、50℃、4.1kPaの条件下で30分間濃縮することにより粘性液体を得た。得られた粘性液体の<sup>1</sup>H-NMRを測定した結果、ヒドロキシル基に由来するピークは消失し、アクリル基に由来するピークが認められた。

#### 比較例18 エステルアクリレートの製造

参考例1で得た両末端にヒドロキシル基を有するポリエチルビニルエーテルaに代えてポリオキシプロピレングリコール〔三洋化成工業(株)製、品名:PP-2000、水酸基価:55.5mgKOH/g、数平均分子量:2000〕110g(0.05モル)を用いる以外は実施例17と同様にしてエステルアクリレートを得た。

#### 試験例12 耐水性

実施例17および比較例18で得られたエステルアクリレートを試験例6と同じ方法で硬化させて得られた硬化フィルムを用いて、耐水性を評価した。耐水性試験は試験例6と同じ方法で実施した。

その測定結果を第25表に示す。

第25表

エステルアクリレート	最大点強度保持率(%)	
	7日後	14日後
実施例17	85	80
比較例18	55	42

実施例17で得たエステルアクリレートを硬化させて得られる硬化物は、比較例18で得たエステルアクリレートを硬化させて得られる硬化物と比較して、優れた耐水性を示した。

#### 実施例18 アルケニルエーテルの製造

冷却管を装備した1Lガラス製フラスコに、参考例1で得た両末端にヒドロキシル基を有するポリエチルビニルエーテルa 400g(0.22モル)、エチルビニル



エーテル 160 g (2.2 モル)、ジアセト (1, 10-フェナントロリン) パラジウム 2.7 g (0.007 モル) を仕込み、30℃で24時間反応させた。反応液を減圧濃縮することにより過剰のエチルビニルエーテルを留去させ、粘性液体を得た。得られた粘性液体の<sup>1</sup>H-NMRを測定した結果、ヒドロキシル基に由来するピークは消失し、アルケニルエーテル基に由来するピークが認められた。

#### 比較例 19 アルケニルエーテルの製造

参考例 1 で得た両末端にヒドロキシル基を有するポリエチルビニルエーテル a に代えてポリオキシプロピレングリコール [三洋化成工業 (株) 製、品名: PP-2000、水酸基価: 55.5 mg KOH/g、数平均分子量: 2000] 450 g (0.22 モル) を用いる以外は実施例 18 と同様にしてアルケニルエーテルを得た。

#### 試験例 13 耐熱老化性

実施例 18 および比較例 19 で得られたアルケニルエーテルを試験例 7 と同じ方法で硬化し、得られた硬化フィルムを用いて、耐熱老化性を評価した。耐熱老化性は、硬化フィルムを 125℃のオープンに入れ、引張り試験における最大点強度の保持率の経時変化により評価した。引張り試験は試験例 6 と同じ方法で実施した。

その測定結果を第 26 表に示す。

第 26 表

アルケニルエーテル	最大点強度保持率 (%)
	7 日後
実施例 18	103
比較例 19	70

実施例 18 で得たアルケニルエーテルを硬化させて得られる硬化物は、比較例 19 で得たアルケニルエーテルを硬化させて得られる硬化物と比較して、優れた耐熱老化性を示した。

#### 実施例 19 アルケニルエーテルおよびマレイミド基を有する化合物を含有する組成物の硬化

アルケニルエーテルのモル数に対するマレイミド基を有する化合物のモル数の比が 1.0 となるように実施例 18 で得たアルケニルエーテルおよび 4, 4'-ビスマレイミドジフェニルメタンを混合し、混合物 100 重量部に対して IRGACURE 184 (チバスペシャリティケミカルズ製) 2.0 重量部および IRGACURE 8

19 (チバスペシャリティケミカルズ製) 0.5重量を加え、次いでTHFを加えて40重量%溶液を調製した。0.254mmのアプリーターを用いてガラス板上に塗布し、60℃オーブンで一晩真空乾燥後、試験例7と同じ条件で紫外線を照射し、硬化フィルムを得た。

#### 比較例20 アルケニルエーテルおよびマレイミド基を有する化合物を含有する組成物の硬化

実施例18で得たウレタンアルケニルエーテルに代えて比較例19で得たウレタンアルケニルエーテルを用いる以外は実施例19と同様にして硬化フィルムを得た。

#### 試験例14 耐熱老化性

実施例19および比較例20で得られた硬化フィルムを用いて、耐熱老化性を評価した。耐熱老化性の評価は試験例13で記載した方法で実施した。

その測定結果を第27表に示す。

第27表

組成物	最大点強度保持率 (%)
	7日後
実施例19	104
比較例20	66

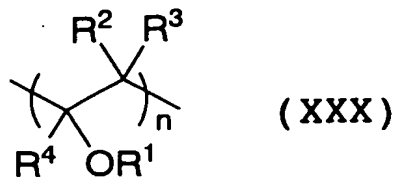
実施例19で得た硬化フィルムは、比較例20で得た硬化フィルムと比較して、優れた耐熱老化性を示した。

#### 産業上の利用可能性

本発明により、柔軟性、低極性樹脂との相溶性、組成の均一性、機械的強度、溶解性、粘着性、接着性、付着性、電気絶縁性、耐候性、耐水性、透明性、耐熱老化性、耐プレッシャークッカーテストでの結果等に優れたポリウレタン、ポリエステル等が提供される。

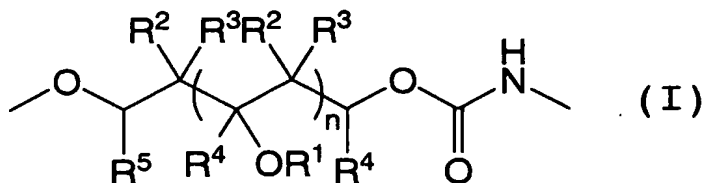
## 請 求 の 範 囲

## 1. 分子内に一般式 (XXX)



(式中、 $n$ は、2～1000の整数を表し、 $R^1$ は、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表し、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す。ただし、2以上存在する $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は、それぞれ同一または異なっているいてもよい)で表される構造単位を含むポリウレタン。

## 2. 分子内に一般式 (I)

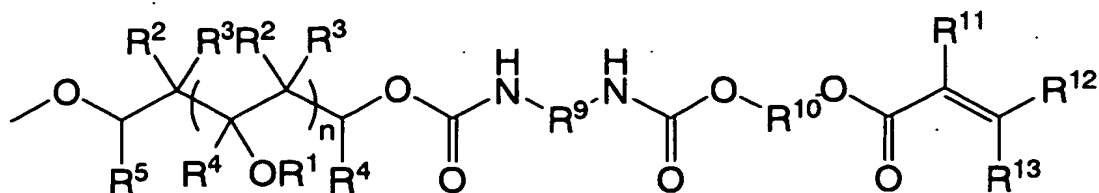


(式中、 $n$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は、それぞれ前記と同義であり、 $R^5$ は、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す)で表される構造単位を含むポリウレタン。

3. 重量平均分子量が、30000～1000000である請求の範囲1または2記載のポリウレタン。

4. 分子内に請求の範囲1に記載の一般式 (XXX) で表される構造単位を含むウレタンアクリレート。

## 5. 分子内に一般式 (II)



(II)

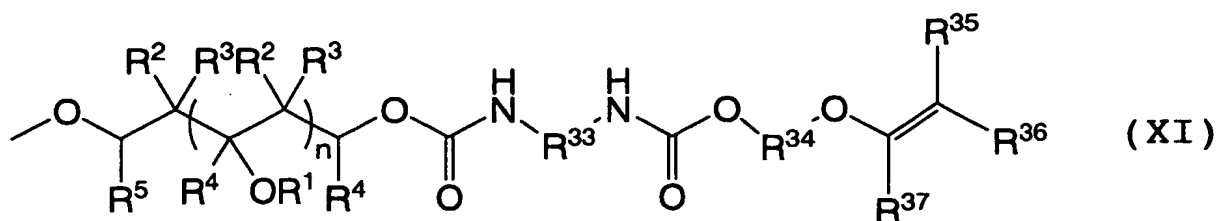
(式中、 $n$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ は、それぞれ前記と同義であり、 $R^9$ は、ポリイソシアネート化合物由来の残基を表し、 $R^{10}$ は、置換もしくは非置換の低級アルキレン、置換もしくは非置換のシクロアルキレンまたは置換もしくは非置換のアリーレンを表し、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ および $R^{13}$ は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す)で表される構造単位を含むウレタンアクリレート。

6. 数平均分子量が、200～10000である請求の範囲4または5記載のウレタンアクリレート。

7. 請求の範囲4～6のいずれかに記載のウレタンアクリレートと光または熱ラジカル重合開始剤とを含有する組成物。

8. 分子内に請求の範囲1に記載の一般式(XIX)で表される構造単位を含むウレタンアルケニルエーテル。

9. 分子内に一般式(XI)



(式中、 $n$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ は、それぞれ前記と同義であり、 $R^{33}$ は、ポリイソシアネート化合物由来の残基を表し、 $R^{34}$ は、置換もしくは非置換の低級アルキレン、置換もしくは非置換のシクロアルキレン、または置換もしくは非置換のアリーレンを表し、 $R^{35}$ 、 $R^{36}$ および $R^{37}$ は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す)で表される

構造単位を含むウレタンアルケニルエーテル。

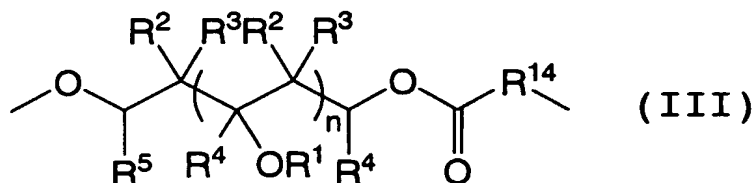
10. 数平均分子量が、200～10000である請求の範囲8または9記載のウレタンアルケニルエーテル。

11. 請求の範囲8～10のいずれかに記載のウレタンアルケニルエーテルと加熱または光照射により酸を発生する重合開始剤とを含有する組成物。

12. 請求の範囲8～10のいずれかに記載のウレタンアルケニルエーテルとマレイミド基を有する化合物を含有する組成物。

13. 分子内に請求の範囲1に記載の一般式(XXX)で表される構造単位を含む2、3または4個の末端にヒドロキシル基を有するポリオールから誘導されるポリエステル。

14. 分子内に一般式(III)

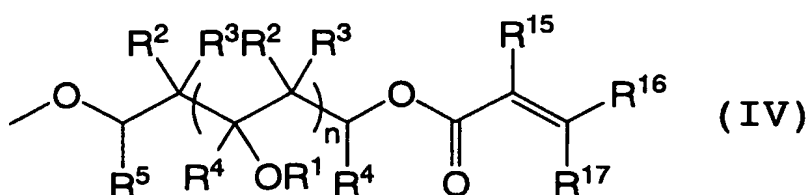


(式中、n、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>はそれぞれ前記と同義であり、R<sup>14</sup>は、置換もしくは非置換の低級アルキレン、置換もしくは非置換のシクロアルキレンまたは置換もしくは非置換のアリーレンを表す)で表される構造単位を含むポリエステル。

15. 重量平均分子量が、30000～1000000である請求の範囲13または14記載のポリエステル。

16. 分子内に請求の範囲1に記載の一般式(XXX)で表される構造単位を含む2、3または4個の末端にヒドロキシル基を有するポリオールから誘導されるエステルアクリレート。

17. 分子内に一般式(IV)



(式中、n、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>はそれぞれ前記と同義であり、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>およびR<sup>17</sup>は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級ア

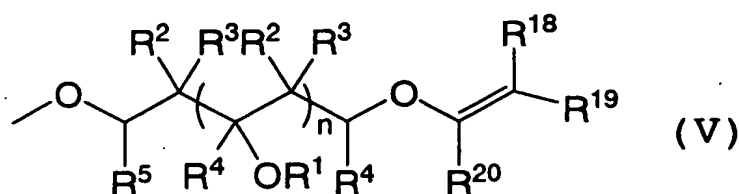
ルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す)で表される構造単位を含むエステルアクリレート。

18. 数平均分子量が、200～10000である請求の範囲16または17記載のエステルアクリレート。

19. 請求の範囲16～18のいずれかに記載のエステルアクリレートと光または熱ラジカル重合開始剤とを含有する組成物。

20. 分子内に請求の範囲1に記載の一般式(X X X)で表される構造単位を含むアルケニルエーテル。

21. 分子内に一般式(V)



(式中、 $n$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ はそれぞれ前記と同義であり、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ および $R^{20}$ は、同一または異なって、水素原子、置換もしくは非置換の低級アルキル、置換もしくは非置換のシクロアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表す)で表される構造単位を含むアルケニルエーテル。

22. 数平均分子量が、200～10000である請求の範囲20または21記載のアルケニルエーテル。

23. 請求の範囲20～22のいずれかに記載のアルケニルエーテルと加熱または光照射により酸を発生する重合開始剤とを含有する組成物。

24. 請求の範囲20～22のいずれかに記載のアルケニルエーテルとマレイミド基を有する化合物を含有する組成物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04281

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08G18/62, C08G63/12, C08F8/00, C08F290/04, C08F299/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G18/00-87, C08G63/00-91, C08F8/00-50, C08F290/04, C08F299/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAS WPIL

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-72728 A (Kuraray Co., Ltd.), 21 March, 2001 (21.03.01), Claims; column 7, lines 27 to 33; column 9, lines 33 to 41 (Family: none)	1-24
A	WO 01/019875 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 22 March, 2001 (22.03.01), Claims; page 10, lines 4 to 13 & EP 1227108 A1	1-24



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
16 June, 2003 (16.06.03)

Date of mailing of the international search report  
22 July, 2003 (22.07.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G18/62, C08G63/12, C08F8/00, C08F290/04,  
C08F299/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G18/00-87, C08G63/00-91, C08F8/00-50  
C08F290/04, C08F299/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS, WPIL

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-72728 A (株式会社クラレ), 2001.03.21, 特許請求の範囲, 7欄27-33行, 9欄33-41行 (ファミリーなし)	1-24
A	WO 01/019875 A1 (出光興産株式会社), 2001.03.22, 特許請求の範囲, 10頁4-13行 & EP 1227108 A1	1-24

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.06.03

国際調査報告の発送日

22.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大熊 幸治



4J

9042

電話番号 03-3581-1101 内線 3455